

UNIVERSITE PARIS XII-VAL DE MARNE

THESE

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris XII-Val de Marne

en

Sciences et Techniques de l'Environnement

par

JULIO FLORES-RODRIGUEZ

**LES METAUX TOXIQUES DANS
LES EAUX PLUVIALES EN
MILIEU URBAIN:
CARACTERISTIQUES
PHYSICO-CHIMIQUES**

Directeur de thèse: Professeur Daniel THEVENOT

Soutenue le 9 Juillet 1992

devant le jury composé de :

M. THEVENOT Daniel
M. ELLIS J. Bryan
M. ASTRUC Michel
M. DEBORDES Michel
Mme. GARNIER-ZARLI Evelyne
M. BACHOC André

| | |
|---------------|--------------------|
| Professeur | Directeur de Thèse |
| Professeur | Rapporteur |
| Professeur | Rapporteur |
| Professeur | Examineur |
| Professeur | Examineur |
| Ing. P. et C. | Examineur |

UNIVERSITE PARIS XII-VAL DE MARNE

THESE

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris XII-Val de Marne

en

Sciences et Techniques de l'Environnement

par

JULIO FLORES-RODRIGUEZ

**LES METAUX TOXIQUES DANS
LES EAUX PLUVIALES EN
MILIEU URBAIN:
CARACTERISTIQUES
PHYSICO-CHIMIQUES**

Directeur de thèse: Professeur Daniel THEVENOT

Soutenue le 9 Juillet 1992

devant le jury composé de :

M. THEVENOT Daniel
M. ELLIS J. Bryan
M. ASTRUC Michel
M. DEBORDES Michel
Mme. GARNIER-ZARLI Evelyne
M. BACHOC André

| | |
|----------------------|---------------------------|
| Professeur | Directeur de Thèse |
| Professeur | Rapporteur |
| Professeur | Rapporteur |
| Professeur | Examineur |
| Professeur | Examineur |
| Ing. P. et C. | Examineur |

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Bioélectrochimie et d'Analyse du Milieu (L.A.B.A.M.) de l'Université Paris XII-Val de Marne, sous la direction de Monsieur **Daniel R. THEVENOT**. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués durant toute cette étude.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le professeur **J. Brian ELLIS**, Directeur de l'Urban Pollution Research Centre (U.P.R.C.) de l'Université du Middlesex, pour l'accueil chaleureux que j'ai reçu au sein de son laboratoire pendant le *Programme d'Intercalibration des Techniques Analytiques* entre l'U.P.R.C. et le L.A.B.A.M., ainsi que pour m'avoir donné l'opportunité de discuter de mes résultats avec son équipe de recherche, spécialement avec Messieurs **Mike REVITT** et **Robert MULLISS**, et pour avoir accepté la charge de rapporteur malgré un emploi du temps serré.

Je remercie Monsieur **Michel ASTRUC**, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir accepté d'étudier et de critiquer le présent rapport de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Michel DESBORDES**, Professeur à l'Université Montpellier 2, pionnier dans la recherche sur l'Hydrologie Urbaine en France, qui m'a toujours encouragé pendant mon travail de recherche, et qui a accepté de faire parti de mon jury de thèse.

Je suis très honoré de la présence de madame **Evelyne GARNIER-ZARLY**, professeur à l'Université Paris XII-Val de Marne, Directrice du Laboratoire de Biologie des Sols et des Eaux (L.B.S.E.), qui a eu l'amabilité de participer au jury. Je la remercie très vivement.

Ce travail a pu voir le jour grâce à l'aide de Monsieur **André BACHOC**, Ingénieur de Ponts et Chaussées, animateur du Programme sur la Caractérisation des Solides en Réseaux d'Assainissement. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie très sincèrement tous les gens de la Division Hydrologie Urbaine Opérationnelle de la Direction de l'Eau et de l'Assainissement (D.E.A.) du Département Seine-Saint-Denis pour l'aide technique et financière qu'ils nous ont apporté tout au long de cette étude. Je remercie très spécialement **Pierre CHOPARD**, **Laurent DOYEN** et **Jérôme LEBLIC**.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Jean-Luc TRANCART** et à Madame **Nicole HOUELLE**, ex-directeurs du Service de recherche et développement de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (A.E.S.N.), et à Monsieur **Alain BRION** de la même institution pour leur collaboration, leur disponibilité et leur sympathie.

Je remercie Monsieur **Daniel RENARD** de l'association Recherche et Expérimentation sur l'Eau pour l'Aménagement Urbain d'Ile de France (R.E.S.E.A.U.), pour nous avoir aidé à démarrer ce travail de recherche en nous mettant en contact avec des spécialistes en hydrologie urbaine.

J'adresse encore un grand merci à mon collègue, Monsieur **Ghassan CHEBBO**, avec qui j'ai parcouru une période de cette étude. Son aide pour le travail quotidien, son apport intellectuel et son amitié ont été appréciables.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement Mademoiselle **Anne-Laure BUSSY** pour toute son aide en informatique.

J'aimerais ajouter Monsieur **Francis ESTEBE** qui a rendu lisibles tous mes brouillons et qui m'a fait découvrir les subtilités de la langue française.

J'adresse également mes plus vifs remerciements au **Conseil National de Science et Technologie du Mexique (C.O.N.A.C.Y.T.)** et au **Comité d'Etudes sur les Formations d'Ingénieurs de France (C.E.F.I.)** pour la bourse qui m'a permis d'avoir des conditions de vie privilégiées en France.

D'autre part, que l'ensemble de mes collègues du **L.A.B.A.M.**, ainsi que ceux et celles qui m'ont aidé par leur compétence, leur exigence, leur respect et leur amitié, soient ici vivement remerciés.

AVANT PROPOS

Les résultats de cette étude ont été présentés dans des colloques nationaux et internationaux et ont fait l'objet de quelques rapports et publications.

Communications à des colloques :

Flores-Rodriguez J., Lebreton L., Bussy A.L. & Thévenot D.R. (1990) Toxic metal speciation scheme for water and sediment from urban storm drainage, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, July 23-27, Osaka, Japon, 457-462 p.

Flores-Rodriguez J. (1990) Dissolved and particular heavy metal speciation in urban runoff, **1st European postgraduate workshop on urban runoff**, Middlesex Polytechnic, Grande-Bretagne, 9-13 July.

Deutsch J.C., Bachoc A., Guichard M.A., Chebbo G., Flores-Rodriguez J., Thévenot D.R., Lebreton L., Bussy A.L. (1990) For a new control of urban stormwater, La gestion de l'Eau, **Actes du colloque organisé par l'Ecole de Ponts et Chaussées**, 53-67 p.

Flores-Rodriguez J. (1991) Mobility of particulate toxic metals in storm water, **Second European postgraduate workshop on urban runoff**, University of Essen, Allemagne, 15-19 July.

Rapports et publications :

Flores-Rodriguez J. & Thévenot D.R. (1988) Etude de spéciation chimique des métaux lourds dans les eaux pluviales: Etude de faisabilité, R.E.S.E.A.U., Direction Régionale de l'Equipement, 75732 Paris, 86 p.

Flores-Rodriguez J., Lebreton L., Bussy A.L. & Thévenot D.R. (1989) Spéciation de métaux lourds dans les eaux pluviales, **Rapport de recherche**, Université Paris XII-Val de Marne, 75 p.

Lebreton L., Bussy A.L., Flores-Rodriguez J., Estebe A., Seidel M. & Thévenot D.R. (1991) Echange de métaux entre eau et sédiments pluviaux urbaine, **Rapport de recherche**, U.P.V.M.-S.R.E.T.I.E, 12 p.

Muliss R., Bussy A.L. & Flores-Rodriguez J. (1991) Quality control for heavy metal analysis of water, tissue and sediment, **Rapport de recherche 1**, Laboratoire de Bioélectrochimie et d'Analyse du Milieu (Université Paris XII-Val de Marne)-Urban Pollution Research Centre (Middlesex Polytechnic), 28 p.

RESUME

Les Métaux Toxiques dans les Eaux Pluviales en Milieu Urbain: Caractéristiques physico-chimiques

Les eaux pluviales urbaines peuvent véhiculer de nombreux polluants à des niveaux de concentration élevés. **Les métaux toxiques** représentent une part non négligeable de ces polluants. Lors de ce travail, nous avons effectué une caractérisation physico-chimique du plomb, du zinc et du cadmium dans les eaux transitant en réseau séparatif et unitaire par temps de pluie. Dans ce but, la teneur totale et la répartition des métaux dans les échantillons dissous et particulaires ont été déterminées. Le schéma de spéciation utilisé comprend deux fractions pour les métaux dissous: (biodisponible et stable) et cinq fractions pour les métaux particulaires (échangeable, acido-soluble, réductible, oxydable et résiduelle).

Six sites d'étude ont été retenus: le poste de relevage de Courcelles sur le boulevard périphérique de Paris (réseaux séparatif), le bassin de retenue en eaux de la Ferme de Savigny (réseau séparatif), le collecteur de la Morée (réseau séparatif) et le bassin de retenue, sec et revêtu, de la Molette (réseau unitaire) dans le Département de la Seine-Saint-Denis, le pré-bassin de l'exutoire d'un réseau séparatif dans le lac de Créteil (Département du Val-de-Marne) et le bassin de retenue, sec et revêtu, de Béquigneaux (réseau séparatif) à Bordeaux.

Dans tous les sites considérés, la concentration totale du plomb dissous est inférieure aux concentrations maximales établies par la Directive Européenne pour les eaux de surface destinées à la fabrication de l'eau potable. Pour le zinc dissous, cette limite est dépassée dans le collecteur de la Morée et dans le bassin de Béquigneaux. En ce qui concerne le **cadmium**, les **mesures effectuées** sur tous les sites **excèdent cette norme**.

La spéciation des métaux dissous a montré que le zinc et le cadmium se trouvent principalement sous des formes biodisponibles. Par contre le plomb se trouve généralement sous des formes stables.

Quel que soit le site, les **concentrations métalliques des sédiments** ont été **supérieures** aux teneurs naturelles du Bassin Seine-Normandie, aux teneurs trouvées dans les sédiments de la Seine ainsi qu'**aux limites établies en France** pour une **utilisation agricole des boues de station d'épuration**. Dans les bassins de Béquigneaux et de la Molette les trois métaux toxiques (plomb, zinc et cadmium) sont transportés à plus de 90 pourcent sous des formes particulaires. Les efficacités calculées pour l'épuration des eaux dans ces bassins ont été d'environ 90 pourcent pour les trois métaux.

La spéciation des métaux associés aux sédiments démontre que la distribution des métaux dépend essentiellement du site. Au poste de relevage de Courcelles, les trois métaux se trouvent principalement dans les fractions échangeable, acido-soluble et réductible. Dans la fraction résiduelle, des quantités minimales des métaux ont été trouvées. Par contre dans les bassins de Béquigneaux et de la Molette, le plomb se trouve en quantité importante dans la fraction résiduelle, le zinc dans la fraction acido-soluble et réductible, le cadmium dans la fraction réductible et le cuivre dans la fraction oxydable. Ceci signifie que le zinc et le cadmium sont potentiellement plus relargables dans le milieu aqueux que le cuivre et le plomb. Par ailleurs, la mobilité des métaux particulaires, en particulier du plomb, semble proportionnellement diminuer de l'amont vers l'aval dans les réseaux d'assainissement. Ce phénomène indique une modification des caractéristiques des solides transportés par les eaux de ruissellement urbain au cours de leur séjour en réseau.

Mots clefs: pluvial, métaux, sédiments, spéciation

ABSTRACT

Toxic metals in urban runoff: physico-chemical characteristics

Urban Runoff waters carry high concentrations of a wide range of pollutants : heavy metals being considered as especially toxic, their mobility has been assessed using soluble and particulate speciation scheme.

During this study a physico-chemical characterization of lead, zinc and cadmium has been carried out in 6 sets of samples issued from both separative and combined sewers. Dissolved and particulate total metal levels have been determined and both fractions further separated into two dissolved (bioavailable and stable) and five particulate (ion-exchangeable, acid-soluble, reducible, oxidizable and residual) metal fractions, using previously described speciation schemes.

Six sampling sites have been chosen : Courcelles storage tank of the Paris ring highway (separative sewer), the wet detention pond "La Ferme de Savigny" (separative sewer), "La Morée" sewer (separative sewer), the dry and coated detention pond "La Molette" (combined sewer), the sewer outlet in Créteil Lake (separative sewer) and a dry and coated detention pond "Béquigneaux" in Bordeaux (combined sewer).

For all sites total dissolved lead concentrations were below the European Directive limits for drinking water. This limit was exceeded for dissolved zinc in the "La Morée" sewer and Béquigneaux pond. The dissolved cadmium values exceeded these standards on all sites.

Whatever the site, particulate metal concentrations were higher than natural levels found in Seine-Normandie bassin, higher than measured levels in Seine sediments and higher than French maximum values of residual metals in muds used for agricultural recycling. In Béquigneaux and La Molette ponds, 90 % of the three heavy metals were carried under particulate forms. The epuration efficacy for this detention ponds reached as about 90 % for the three metals.

Dissolved metal speciation schemes have shown that zinc and cadmium are mainly under bioavailable forms, whereas lead was less toxic.

The particulate metal speciation schemes has demonstrated the high dependance of heavy metal distributions on the sampling site. Upstream separate sewer networks (Courcelles storage tank), lead, zinc and cadmium were found in exchangeable, acid-soluble and reducible fractions and very few in residual fraction. On the contrary, within large detention ponds (Béquigneaux and La Molette ponds), most of the lead was extracted within the residual fraction, whereas zinc was extracted within acid-soluble and reducible fractions, cadmium within reducible fraction and copper within oxidizable fraction. This shows that particulate zinc and cadmium are potentially more releasable than copper and lead. Moreover, particulate metal mobility, especially for lead, appears to decrease significantly from upstream to downstream sewers: solids undergo structural modifications during their transport within the sewer system. Finally lead, zinc and cadmium were almost absent from ion-exchangeable fractions and usually acid-soluble ones contained less than 20 % of particulate metal: thus their risk of mobility and dissolution was generally limited

Keywords : urban runoff, toxic metals, sediments, speciation

LISTE DE TABLEAUX

Tableau 1.1 Concentration moyenne de métaux lourds (ppb) dans les eaux de pluie.

Tableau 1.2 Concentrations en ions alcalins et alcalino-terreux (mg/l) dans les eaux de pluie (eaux météoriques)

Tableau 1.3 Source de métaux lourds retrouvés dans les surfaces imperméabilisées liée aux voitures en ppb (Morrison, 1985).

Tableau 1.4 Concentration moyenne du plomb et du zinc en fonction de la taille des particules (d'après Sartor et al., 1984)

Tableau 1.5 Concentrations totales dissoutes en métaux lourds (ppb) des eaux de ruissellement, en France (après acidification et filtration).

Tableau 1.6 Concentrations totales dissoutes en métaux lourds (ppb) des eaux de ruissellement, à l'étranger

Tableau 1.7 Teneur en métaux lourds des sédiments de réseau d'assainissement unitaire (mg/kg m.s.)

Tableau 1.8 Concentrations de métaux dissous et fixés aux solides en réseau d'assainissement séparatif à Londres, d'après Morrison et al (1984).

Tableau 1.9 Concentration totale ($\mu\text{g/l}$) en métaux lourds des eaux de bassin de retenue en eau.

Tableau 1.10 Concentration (mg/kg) en métaux lourds des boues de bassin de retenue.

Tableau 1.11 Forme chimique et taille des espèces métalliques dans les eaux naturelles.

Tableau 1.12 Composition en complexes métalliques inorganiques de l'eau de surface (%).

Tableau 1.13 Toxicité et labilité électrochimique de quelques espèces métalliques en milieu aqueux (d'après Florence, 1986).

Tableau 1.14 Schémas de spéciation des métaux dissous

Tableau 1.15 Schémas de spéciation de métaux particuliers

Tableau 2.1 Concentrations des métaux relargué par différents matériaux (mg/kg)

Tableau 2.2 Conditions d'analyse des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique en four de graphite.

Tableau 2.3 Sensibilité inverse et limite de détection en ppb

Tableau 2.4 Comparaisons des différentes méthodes de minéralisation effectuée sur des échantillons venant du lac de Créteil et du collecteur de la Morée (mg/kg matière sèche).

Tableau 2.5 Conditions d'analyse des métaux lourds par spectrophotométrie d'adsorption atomique en flamme

Tableau 2.6 Conditions de l'analyse polarographique impulsionnelle à redissolution anodique pour la détermination de la fraction électrochimiquement active de Pb, Zn et Cd.

Tableau 2.7 Protocole de spéciation des métaux particulaire.

Tableau 2.8 Dispersions des mesures sur la spéciation des métaux particulaires.

Tableau 3.1 Identification des échantillons prélevés le 1^{er} mars 1989 dans le retenue de la Ferme de Savigny.

Tableau 3.2 Caractéristiques physico-chimiques des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS) et au pré-bassin du lac de Créteil (LC).

Tableau 3.3 Teneur en matières volatiles (MV) et minérales (MM) des échantillons particulaires prélevés à la Ferme de Savigny (FS), au pré-bassin du lac de Créteil (LC) et dans le collecteur de la Morée (CM) (%).

Tableau 3.4 Concentration des métaux totaux dissous en ppb (microgramme litre) des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), pré-bassin du lac de Créteil (LC) et collecteur de la Morée (CM): moyenne \pm dispersion de 2 déterminations.

Tableau 3.5 Degré de pollution des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), dans le collecteur de la Morée et au pré-bassin du lac de Créteil (LC). Ces degrés de pollution sont calculés à partir des concentrations de références de l'AFBSN à savoir 30 et 100 mg/kg m.s. pour Pb et Zn respectivement.

Tableau 3.6 Répartition des métaux dissous dans les échantillons de la Ferme de Savigny (FS) et du collecteur de la Morée (CM) (%): voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé.

Tableau 3.7 Fraction biodisponible des métaux des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS) et dans le collecteur de la Morée CM): cette fraction est la somme des fractions électroactive et labile dissoutes(%).

Tableau 3.8 Répartition des métaux particulaires (mg/kg m.s.) dans les échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), collecteur de la Morée (CM) et pré-bassin du lac de Créteil (LC): voir figure 1.2 le principe de protocole utilisé (%).

Tableau 3.9 Coefficients d'adsorption particulaire ($[MS]_i/[Fe \text{ réductible}]$) des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), et au collecteur de la Morée (CM).

Tableau 3.10 Caractéristiques des sites de prélèvement des échantillons dans le poste de relevage de Courcelles (Boulevard périphérique).

Tableau 3.11 Teneurs en matières volatiles (MV) et matières minérales (MM) dans les échantillons du poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique (%).

Tableau 3.12 Métaux Totaux Particulaires (mg/kg m.s.) prélevés au poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique. Voir tableau 3.10 pour les caractéristiques des sites de prélèvement.

Tableau 3.13 Résultats des mesures de susceptibilité magnétiques (m^3/kg), de rémanence magnétique (Am^2/kg) et d'analyse aux rayons X dans les sédiments et poussières du poste de relevage de Courcelles (d'après Brilhante, 1990).

Tableau 3.14 Résultats de spéciation de métaux particuliers des échantillons dans le poste de relevage de Courcelles et des sédiments routiers (mg/kg m.s.). Voir figure 3.15 pour la localisation des sites de prélèvement.

Tableau 3.15 Coefficients d'adsorption $[MS]_i/[Fe \text{ réductible}]_i$ des échantillons prélevés au poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique.

Tableau 3.16 Résultats des analyses des échantillons lors de la campagne d'évaluation de charges métalliques (d'après SDRAFBSN, 1989).

Tableau 3.17 Bilans des charges des métaux au Poste de Relevage de Courcelles (d'après les valeurs du tableau 3.16).

Tableau 3.18 Caractéristiques de la pluie étudiées au bassin de Béquigneaux.

Tableau 3.19 Caractéristiques débitométriques de la pluie.

Tableau 3.20 Volumes et caractéristiques physico-chimiques des eaux d'entrée au bassin de Béquigneaux.

Tableau 3.21 Métaux totaux dissous (ppb) en France et en Royaume Uni et Suède (d'après Morrison et al., 1984)

Tableau 3.22 Métaux totaux particuliers (mg/kg m.s.) dans les solides prélevés en réseau séparatifs (d'après Morrison, 1984).

Tableau 3.23 Indices de pollution des solides du bassin de Béquigneaux en prenant comme niveau de référence (teneurs naturelles) 30 et 100 mg/kg m.s. pour Pb et Zn.

Tableau 3.24 Spéciation des métaux dissous (ppb) en entrée et sortie du bassin de Béquigneaux; valeurs moyennes des 2 échantillons d'entrée et des 4 de sortie.

Tableau 3.25 Spéciation des métaux particuliers dans les solides du bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.) valeurs moyennes des résultats de l'annexe j.

Tableau 3.26 Mobilisation potentielle des métaux dans les solides décantés (SD) et sortant (SS) du bassin de Béquigneaux (%) lors de sa vidange.

Tableau 3.27 Coefficients d'adsorption particulière $[MS]_i/[S]_i$ à Béquigneaux.

Tableau 3.28 Bilan de Matières en suspension (MES) dans l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux.

Tableau 3.29 Bilan des métaux totaux dissous au cours de l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux

Tableau 3.30 Bilan des métaux totaux particuliers au cours de l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux

Tableau 3.31 Charges totales de métaux dissous et particuliers (kg) au cours de l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux. Les charges décantées au fond du bassin ont été estimées par différence entre entrée et sortie.

Tableau 3.32 Concentrations et charges des métaux particuliers déposés au fond du bassin de Béquigneaux en supposant que 4.720 kg de MES ont décantés. Comparaison avec les charges épurées évaluées dans le tableau 3.31.

Tableau 3.33 Comparaison des charges maximales observées dans l'étude sur quatre bassins expérimentaux (d'après STU, 1985) à celles évaluées pour Béquigneaux dans le tableau 3.31.

Tableau 3.34 Efficacité du traitement des eaux pluviales (%).

Tableau 3.35 Concentration des métaux totaux (mg/l) dans les eaux brutes du bassin de la Molette lors de 4 événements pluvieux en 1983 (DDE, 1987) et lors de la pluie du 7 Août 1989.

Tableau 3.36 Concentration moyenne du plomb (mg/l) dans les eaux brutes de réseaux unitaires en temps de pluie (Philippe et Ranchet, 1986).

Tableau 3.37 Indices de pollution des solides à la Molette lors de la pluie du 7 Août 1989 (voir le texte pour les concentrations de référence utilisées).

Tableau 3.38 Spéciation des métaux dissous (ppb) en entrée et sortie du bassin de la Molette; valeurs moyennes des 3 échantillons d'entrée et des 4 de sortie.

Tableau 3.39 Répartition moyenne des métaux particuliers dans le bassin de la Molette en utilisant le protocole schématisé sur la figure 1.2 (mg/kg m.s.).

Tableau 3.40 Mobilisation potentielle moyenne des métaux par diminution du pH et relargage potentiel total par des solides transportées au déposé dans le bassin de la Molette (%).

Tableau 3.41 Coefficients d'adsorption particulière $[MS]_i/[Fe \text{ réductible}]_i$ des échantillons prélevés à la Molette.

Tableau 3.42 Bilan de matières en suspension (MES) dans l'événement pluvial du 7 Août dans le bassin de la Molette.

Tableau 3.43 Bilan des métaux totaux dissous au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989 dans le bassin de la Molette.

Tableau 3.44 Bilan des métaux particuliers au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989 dans le bassin de la Molette.

Tableau 3.45 Charges totales de métaux (kg) et efficacité d'épuration (%) au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989.

Tableau 3.46 Concentrations et charges des métaux particuliers en supposant que 22.600 kg de MES ont décantés et déposés au fond du bassin dans la Molette au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989.

Tableau 4.1 Charges métalliques (kg et %) des métaux dissous (D), particuliers (P) et totales (T), et efficacités d'épuration des bassins de retenue de Béquigneaux et de la Molette

Tableau 4.2 Surfaces spécifiques des oxydes et hydroxydes métalliques (d'après Buffle, 1986).

Tableau 4.3 Hydroxo et oxo complexes des métaux de transition (d'après Stumm, 1981).

Tableau 4.4 Coefficients de corrélations (r^2) des teneurs en plomb, zinc, cadmium et cuivre particuliers avec la teneur en matières volatiles (MV), fer ou manganèse totaux particuliers dans la chambre de stockage du boulevard périphérique, Ferme de Savigny, bassin de Béquigneaux et bassin de la Molette.

Tableau 4.5 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation du plomb, zinc et cadmium sur les sédiments à l'entrée et la sortie du bassin de la Molette: Fe total particulière 0,48 et 0,36 mol/kg à l'entrée et à la sortie, pH moyen 6,7.

Tableau 4.6 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation du plomb, zinc et cadmium sur les sédiments à l'entrée et la sortie du bassin de Béquigneaux: Fe total particulaire 0,76, 0,47 et 0,48 mol/kg à l'entrée 1, à l'entrée 2 et à la sortie, pH moyen 7.

Tableau 4.7 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation (K_{SOH} et B_1^S) du plomb, zinc et cadmium sur des hydroxydes de fer amorphes et sur des sédiments de la Meuse et de l'estuaire de la Gironde (d'après Buffle, 1988 et Bourg, 1983).

Tableau 4.9 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation du plomb, zinc et cadmium sur la matière organique des sédiments à l'entrée du bassin de la Molette (0,33 kg de matière organique/kg de sédiment, pH moyen 6,7).

Tableau 4.10 Constantes de fixation de métaux, K_{SOH} sur la matière organique extraite de différents solides (d'après Buffle, 1988).

LISTE DE FIGURES

Figure 1.1 Réactions entre les différentes formes des métaux (M) en milieu aqueux (Buffle, 1986)

Figure 1.2 Schéma de spéciation de métaux toxiques dans les eaux pluviales

Figure 3.1 Bassin de retenue de la Ferme de Savigny emplacement des échantillons prélevés.

Figure 3.2 Préleveur de type bouteille de Hansel.

Figure 4.3 Lac de Créteil.

Figure 3.4 Collecteur de la Morée.

Figure 3.5 Concentrations totales de métaux dissous des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (S1 à S8) et dans le collecteur de la Morée (ppb): voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

Figure 3.6 Métaux totaux particuliers dans les sédiments prélevés à la Ferme de Savigny (PBI, PBII, S4, S8), collecteur de la Morée (CM) et au pré-bassin du lac de Créteil (LC) : voir tableau 3.1 pour l'identification des échantillons.

Figure 3.7 Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques, Pb, Zn et Cd et celles de Fe dans les échantillons prélevés dans le bassin de la Ferme de Savigny (FS), le pré-bassin du lac de Créteil (LC) et le collecteur de la Morée (CM).

Figure 3.8 Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques, Pb, Zn et Cd et celles des matières volatiles des échantillons prélevés dans le bassin de la Ferme de Savigny (FS), le pré-bassin du lac de Créteil (LC) et le collecteur de la Morée (CM).

Figure 3.9 Répartition des métaux dissous dans le pré-bassin I, pré-bassin II et le bassin de la Ferme de Savigny en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

Figure 3.10 Répartition des métaux dissous dans les collecteurs de la Ferme de Savigny et de la Morée en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

Figure 3.11 Répartition moyenne des Métaux Particulaires des pré-bassin I et II de la Ferme de Savigny (%) en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

Figure 3.12 Répartition moyenne des métaux particuliers des collecteurs de la Ferme de Savigny et de la Morée (%) en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

Figure 3.13 Répartition moyenne des métaux particuliers du bassin de la Ferme de Savigny et du pré-bassin du lac de Créteil (%) en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

Figure 3.14 Localisation et zone de ruissellement du poste de relevage de Courcelles au périphérique de Paris.

Figure 3.15 Localisations des échantillons pris dans le poste de relevage de Courcelles: vu de dessus.

Figure 3.16 *Corrélation entre les teneurs totales des métaux toxiques (Pb, Zn et Cd) et celles de la matière volatile (MVS) dans les échantillons de sédiments prélevés dans le poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique.*

Figure 3.17 *Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques (Pb, Zn et Cd) et celles de Fe dans les échantillons de sédiments prélevés dans le poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique.*

Figure 3.18 *Spéciation des métaux particuliers des échantillons du poste de relevage de Courcelles. Voir figure 3.15 pour la localisation des sites de prélèvement.*

Figure 3.19 *Représentation graphique de la répartition géochimique moyenne des métaux dans le poste de relevage de Courcelles.*

Figure 3.20 *Localisation du bassin de Béquigneaux à Bordeaux.*

Figure 3.21 *Diagramme du bassin de Béquigneaux et des modes de collecte d'échantillons d'eau et de sédiments décantés.*

Figure 3.22 *Localisation des sites de prélèvement des solides décantés dans le fond du bassin de retenue de Béquigneaux.*

Figure 3.23 *Métaux totaux dissous dans le Bassin de retenue de Becquigneaux. Voir figure 3.21 pour la explication des sigles des échantillons.*

Figure 3.24 *Métaux totaux particuliers dans les échantillons d'entrée (BE1 et BE2) et dans les sédiments déposés au fond du bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir figure 3.21 pour explication des sigles des échantillons.*

Figure 3.25 *Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques (Pb, Zn, Cd et Cu) et celles de Fe dans les échantillons de sédiments prélevés dans le bassin de Béquigneaux.*

Figure 3.26 *Spéciation des métaux dissous dans les eaux brutes en entrée et sortie du bassin de Béquigneaux.*

Figure 3.27 *Répartition moyenne du plomb particulier à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.*

Figure 3.28 *Répartition moyenne du zinc particulier à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.*

Figure 3.29 *Répartition moyenne du cadmium particulier à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.*

Figure 3.30 *Répartition moyenne du cuivre particulier à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.*

Figure 3.31 *Localisation du bassin de retenue "La Molette".*

Figure 3.32 *Schéma du bassin de retenue de "La Molette", ainsi que des équipements et sites de prélèvements d'eau brute ou décantée et des solides du fond du bassin.*

Figure 3.33 *Hyétogramme de la pluie enregistrée à Drancy le 7 Août 1989.*

Figure 3.34 *Sites de prélèvement des solides au fond du bassin sec et revêtu de la Molette.*

Figure 3.35 *Métaux totaux dissous dans les échantillons d'eau brute en entrée et sortie du bassin de la Molette (7-8 Août 1989).*

Figure 3.36 Métaux totaux particuliers en entrée et dans les sédiments déposés au fond du bassin de la Molette (mg/kg m.s.). Voir sur figure 3.33 la localisation des sédiments.

Figure 3.37 Courbes de corrélation de métaux toxiques avec le fer dans les solides du bassin de la Molette lors de la pluie du 7 Août 1989.

Figure 3.38 Spéciation des métaux dissous des échantillons d'entrée et sortie du bassin de la Molette prélevés au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989.

Figure 3.39 Répartition moyenne du plomb particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

Figure 3.40 Répartition moyenne du zinc particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

Figure 3.41 Répartition moyenne du cadmium particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

Figure 3.42 Répartition moyenne du cuivre particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

Figure 4.1 Métaux totaux dissous dans les eaux pluviales.

Figure 4.2 Plomb total particulaire dans les eaux pluviales

Figure 4.3 Zinc total particulaire dans les eaux pluviales

Figure 4.4 Cadmium total particulaire dans les eaux pluviales

Figure 4.5 Spéciation des métaux dissous dans les eaux pluviales.

Figure 4.6 Spéciation du plomb particulaire dans les eaux pluviales en valeurs relatives (%).

Figure 4.7 Spéciation du zinc particulaire dans les eaux pluviales en valeurs relatives (%).

Figure 4.8 Spéciation du cadmium particulaire dans les eaux pluviales en valeurs relatives (%).

Figure 4.9 Spéciation du plomb particulaire dans les eaux pluviales en valeurs absolues (mg/kg m.s.).

Figure 4.10 Spéciation du zinc particulaire dans les eaux pluviales en valeurs absolues (mg/kg m.s.).

Figure 4.11 Spéciation du cadmium particulaire dans les eaux pluviales en valeurs absolues (mg/kg m.s.).

Figure 4.12 Effet du pH sur la charge de la surface de quelques solides (d'après Stumm et al., 1981).

Figure 4.13 Courbe d'adsorption des cations métalliques sur les surfaces de (a) SiO_2 amorphe (b) gel d'oxy-hydroxyde de Fe (III) (c) gel d'oxy-hydroxyde de Al(III) (d'après Leckie et al., 1981).

Figure 4.14 Modèles d'association des métaux avec les hydroxyles de la surface de solides (d'après Bourg, 1979).

Figure 4.15 *Corrélation entre constantes de fixation de métaux sur diverses surfaces (silice, oxydes de fer et d'aluminium) et constantes d'hydrolyse d'hydroxydes métalliques (SiO_2 d'après Schindler et al., 1976; $\alpha\text{-FeOOH}$ d'après Balistrieri et al, 1981; Fe_2O_3 et Al_2O_3 , d'après Davis et Leckie, 1978).*

Figure 4.16 *Corrélation entre les constantes de fixation des métaux sur les solides du bassin de la Molette (K_{SOH} et β_1^{S}) et les premières constantes d'hydrolyse d'hydroxydes métalliques dissous ($K_{\text{MOH}} = [\text{MOH}^+]/[\text{M}^{++}][\text{H}^+]$).*

Figure 4.17 *Structure et formation (I à IV) des polymères colloïdaux de $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (d'après Schneider, 1984).*

Figure 4.18 *Structures et formation (I à IV) des polymères colloïdaux de $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_4^{6+}$ (d'après Schneider, 1984).*

LISTE DES ABREVIATIONS

INSTITUTIONS

| | |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A.E.S.N. | Agence de l'Eau Seine-Normandie |
| A.F.N.O.R. | Association Française de Normalisation |
| C.E.R.G.R.E.N.E. | Centre de d'Enseignement et de Recherche pour la Gestion des Ressources Naturelles et de l'Environnement, ENPC-ENGREF |
| C.O.N.A.C.Y.T. | Conseil National de Science et Technologie du Mexique |
| C.R.E.A.T.E. | Centre de Recherche et d'Essais Appliqués aux Techniques de l'Eau |
| D.E.A.S.S.D. | Direction de l'Eau et de l'Assainissement de Seine-Saint-Denis |
| E.N.G.R.E.F. | Ecole National de Génie Rural et des Forêts |
| E.N.P.C. | Ecole Nationale des Ponts et Chaussées |
| E.P.A. | Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis |
| I.M.F.T. | Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse |
| L.A.B.A.M. | Laboratoire de Bioélectrochimie et d'Analyse du Milieu, UPVM |
| L.B.S.E. | Laboratoire de Biologie des sols et des Eaux |
| R.E.S.E.A.U. | Recherche et Expérimentation sur l'Eau pour l'Aménagement Urbaine d'Ile-de-France |
| S.R.D.A.B.S.N. | Service de Recherche et de Développement de l'Agence Financière de Bassin Seine-Normandie |
| S.T.U. | Service Technique de l'Urbanisme |
| S.R.E.T.I.E. | Service de la Recherche, des Etudes et du Traitement de l'Information sur l'Environnement |
| U.P.R.C. | Urban Pollution Research Centre |
| U.P.V.M. | Université Paris XII-Val de Marne |

UNITES ET PARAMETRES DIVERS

| | |
|------------------|--------------------------------------------|
| DCO | demande chimique en oxygène (mg/l) |
| MES | matières en suspension (mg/l) |
| DBO ₅ | demande biologique en oxygène (mg/l) |
| MV | matières volatiles (%) |
| MM | matières minérales (%) |
| m.s. | matières sèches (g) |
| Temp. | température (°C) |
| Conduc. | conductivité (μ S/cm) |
| Turb. | turbidimétrie (NTU) |
| ppm | partie par million (milligramme par litre) |
| ppb | partie par billion (microgramme par litre) |
| μ S | microsiemens |
| pH | cologarithme de l'activité des protons |
| h | heure |
| mg | milligramme |
| Am | Ampère |
| V | volume |
| mV | millivolt |
| Eh | potentiel d'oxydo-réduction (V/ENH) |
| sd | solides décantés |
| ss | solides sortants |
| Q | charge massique |
| s | seconde |
| Z | charge électrique |
| r | rayon ionique |
| K _{MOH} | constante d'hydrolyse |
| K _{sp} | produit de solubilité |

| | |
|----------|--------------------------------------------------|
| K_{eq} | constante d'équilibre |
| NTA | Acide trinitril acétique |
| EDTA | Acide étylène diamine tétracétique |
| μm | micromètres |
| PCB | polychlorobiphényle |
| PCV | chlorure de polyvinyle |
| ASV | voltamétrie à redissolution anodique |
| SAAF | spectrophotométrie d'absorption atomique en four |
| ng | nanogramme (10^{-9} g) |
| nA | nanoampère |
| rpm | rotation par minute |
| ml | millilitre |
| NTK | azote Kjeldhal |

SOMMAIRE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1. METAUX TOXIQUES DANS LES REJETS PLUVIAUX URBAINS : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET METHODES DE CARACTERISATION | 5 |
| 1.1 MATIERES EN SUSPENSION ET DES METAUX LOURDS | 6 |
| 1.1.1 Introduction | 6 |
| 1.1.2 Matières en suspension (M.E.S.) | 6 |
| 1.1.2.1 Retombées atmosphériques | 7 |
| 1.1.2.2 Ruissellement des toitures | 7 |
| 1.1.2.3 Ruissellement des rues | 7 |
| 1.1.3 Les Métaux lourds | 8 |
| 1.1.3.1 Eaux de pluie | 8 |
| 1.1.3.2 Eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines | 10 |
| 1.1.3.3 Sédiments en réseau d'assainissement | 13 |
| 1.1.3.4 Bassin de retenue pluviale | 14 |
| 1.1.4 Impact des eaux pluviales dans le milieu naturel | 15 |
| 1.1.5 Les métaux lourds en milieux aqueux | 16 |
| 1.1.5.1 Métaux Dissous | 17 |
| 1.1.5.2 Association des métaux - sédiments | 18 |
| 1.1.5.2.1 Adsorption (électrostatique) et échange d'ions | 18 |
| 1.1.5.2.2 Précipitation et co-précipitation avec les hydroxydes de fer et les oxydes de manganèse | 19 |
| 1.1.5.2.3 Co-précipitation avec les hydroxydes de fer les oxydes de manganèse | 20 |
| 1.1.5.2.4 Association des métaux avec la matière organique | 21 |
| 1.1.5.3 Mobilisation des métaux à partir de sédiments | 23 |
| 1.1.5.3.1 Mobilisation de métaux par l'augmentation de la force ionique | 23 |
| 1.1.5.3.2 Mobilisation de métaux par la diminution du pH | 24 |
| 1.1.5.3.3 Mobilisation de métaux par la variation du potentiel redox (Eh) | 25 |
| 1.2 METHODES DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX LOURDS EN MILIEUX AQUEUX | 26 |
| 1.2.1 Espèces chimiques métalliques en milieux aqueux | 26 |
| 1.2.2 Spéciation et toxicité | 28 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1.2.3 Spéciation chimique des métaux dissous. | 30 |
| 1.2.3.1 Méthodes empiriques | 30 |
| 1.2.3.2 Simulation du comportement de la membrane cellulaire | 31 |
| 1.2.3.3 Protocoles de spéciation des métaux dissous. | 32 |
| 1.2.4 Spéciation des métaux lourds associés aux sédiments. | 32 |
| 1.2.4.1 Protocoles de spéciation des métaux particuliers | 32 |
| 1.2.5. Commentaires sur les schémas de spéciation | 33 |
| 1.2.6 Conclusions | 35 |
| CHAPITRE 2. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES METAUX TOXIQUES | 39 |
| 2.1 Contamination des échantillons | 40 |
| 2.2 Protocole de nettoyage des récipients | 40 |
| 2.3 Réactifs | 41 |
| 2.4 Séparation des phases | 41 |
| 2.5 Détermination de Métaux dissous | 42 |
| 2.6 Détermination des Métaux Totaux Particulaire | 43 |
| 2.7 Protocole de Spéciation des Métaux Dissous | 46 |
| 2.7.1 Fraction électrochimiquement disponible | 46 |
| 2.7.2 Protocole de la détermination de la fraction labile | 47 |
| 2.7.3 Protocole de détermination de la fraction stable | 47 |
| 2.8 Protocole de spéciation des Métaux associés aux sédiments | 47 |
| 2.8.1 Fraction Echangeable | 47 |
| 2.8.2 Fraction Acido-Soluble | 47 |
| 2.8.3 Fraction Réductible | 48 |
| 2.8.4 Fraction Oxydable | 48 |
| 2.8.5 Fraction Résiduelle | 48 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 2.9 Autres mesures | 50 |
| CHAPITRE 3. RESULTATS DE CAMPAGNES DE MESURE DE METAUX TOXIQUES SUR SIX SITES DE RESEAUX PLUVIAUX URBAINS | 52 |
| 3.1 Bassin de Retenue en Eau. La Ferme de Savigny et Lac de Créteil et collecteur pluvial de la Morée | 53 |
| 3.1.1 Description des Sites | 53 |
| 3.1.1.1 Bassin de Retenue en Eau : la Ferme de Savigny | 53 |
| 3.1.1.1.1 Description | 53 |
| 3.1.1.1.2 Fonctionnement Hydraulique | 53 |
| 3.1.1.1.3 Prélèvement des Echantillons | 54 |
| 3.1.1.1.4 Protocole d'Echantillonnage | 54 |
| 3.1.1.2 Bassin de Retenue en Eau : le Lac de Créteil | 57 |
| 3.1.1.3 Collecteur de la Morée | 58 |
| 3.1.2 Caractéristiques Physico-chimiques des Echantillons Prélevés | 59 |
| 3.1.3 Métaux Totaux Dissous | 61 |
| 3.1.4 Métaux Totaux Particulaires | 63 |
| 3.1.5 Degré de Pollution des Sédiments | 68 |
| 3.1.6 Répartition des métaux dissous | 70 |
| 3.1.6.1 Le Plomb dissous | 70 |
| 3.1.6.2 Le zinc dissous | 71 |
| 3.1.6.3 Le cadmium dissous | 71 |
| 3.1.6.4 Conclusions de la spéciation des métaux dissous | 74 |
| 3.1.7 Répartition des métaux particuliers | 75 |
| 3.1.7.1 Le Plomb particulière | 75 |
| 3.1.7.2 Le Zinc particulière | 80 |
| 3.1.7.3 Le Cadmium particulière | 80 |
| 3.1.7.4 Le Fer particulière | 81 |
| 3.1.7.5 Le Manganèse particulière | 82 |
| 3.1.7.6 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité | 82 |
| 3.1.8 Conclusions | 83 |
| 3.1.8.1 Bassin de la Ferme de Savigny : | 83 |
| 3.1.8.2 Collecteur de la Morée et du prébassin du lac de Créteil | 84 |
| 3.2. Poste de relevage de Courcelles du boulevard Périphérique de Paris | 86 |
| 3.2.1 Description du site | 86 |
| 3.2.2 Pluviométrie | 89 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.3 Mesures de volume d'eau | 89 |
| 3.2.4 Equipements | 89 |
| 3.2.5 Prélèvement des échantillons | 90 |
| 3.2.6 Caractéristiques physiques des échantillons | 91 |
| 3.2.7 Métaux Totaux particulaires | 92 |
| 3.2.8 Degré de pollution des sédiments | 95 |
| 3.2.9 Les métaux totaux et les sédiments des autoroutes | 96 |
| 3.2.10 Autres mesures | 96 |
| 3.2.11 Spéciation des métaux particulaires | 97 |
| 3.2.11.1 Le plomb particulaire | 98 |
| 3.2.11.2 Le zinc particulaire | 101 |
| 3.2.11.3 Le cadmium particulaire | 102 |
| 3.2.11.4 Le fer particulaire | 102 |
| 3.2.11.5 Conclusions de la spéciation | 103 |
| 3.2.11.6 Spéciation des métaux particulaires et biodisponibilité | 105 |
| 3.2.12 Evaluation de la mobilité des métaux particulaires | 105 |
| 3.2.12.1 Apports d'ions compétitifs | 105 |
| 3.2.12.2 La diminution du pH | 105 |
| 3.2.12.3 La diminution du potentiel redox Eh | 106 |
| 3.2.12.4 Destruction de la matière organique | 106 |
| 3.2.13 Evaluation des charges de métaux lourds au Poste de Relevage de Courcelles | 106 |
| 3.2.13.1 Bilan A | 108 |
| 3.2.13.2 Bilan B | 108 |
| 3.2.13.3 Bilan C | 109 |
| 3.2.13.4 Bilan D | 109 |
| 3.2.13.5 Bilan E | 109 |
| 3.2.13.6 Bilan F | 110 |
| 3.2.13.7 Bilan G | 110 |
| 3.2.14 Conclusions | 112 |
| 3.3 Bassin de Béquigneaux. | 113 |
| 3.3.1 Description du site | 113 |
| 3.3.2 Fonctionnement hydraulique | 113 |
| 3.3.3 Equipement du bassin | 114 |
| 3.3.4 Pluviométrie | 114 |
| 3.3.5 Débitmétrie | 115 |
| 3.3.6 Prélèvement des échantillons | 115 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.7 Métaux Totaux dissous | 119 |
| 3.3.8 Métaux Totaux Particulaires | 121 |
| 3.3.9 Degré de pollution des solides | 125 |
| 3.3.10 Spéciation des métaux dissous | 126 |
| 3.3.10.1 Le plomb dissous | 127 |
| 3.3.10.2 Le zinc dissous | 127 |
| 3.3.10.3 Le cadmium dissous | 129 |
| 3.3.11 Spéciation des métaux particuliers | 129 |
| 3.3.11.1 Le plomb particulaire | 135 |
| 3.3.11.2 Le zinc particulaire | 136 |
| 3.3.11.3 Le cadmium particulaire | 137 |
| 3.3.11.4 Le cuivre particulaire | 138 |
| 3.3.11.5 Le fer particulaire | 138 |
| 3.3.11.6 Le manganèse particulaire | 138 |
| 3.3.11.7 Conclusions | 137 |
| 3.3.12 Mobilité des métaux particuliers à Béquigneaux | 138 |
| 3.3.12.1 Apports d'ions compétitifs | 139 |
| 3.3.12.2 La diminution du pH | 139 |
| 3.3.12.3 La diminution du potentiel redox Eh | 139 |
| 3.3.12.4 La destruction de la matière organique | 139 |
| 3.3.13 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité | 140 |
| 3.3.14 Evaluation des charges de métaux lourds | 141 |
| 3.3.15 Conclusions | 144 |
| 3.4 Bassin de la Molette | 146 |
| 3.4.1 Description du site | 146 |
| 3.4.2 Fonctionnement hydraulique | 146 |
| 3.4.3 Equipement du bassin | 147 |
| 3.4.4 Pluviométrie | 147 |
| 3.4.5 Débitmétrie | 150 |
| 3.4.6 Prélèvement des échantillons | 150 |
| 3.4.7 Métaux totaux dissous | 150 |
| 3.4.8 Métaux totaux particuliers | 154 |
| 3.4.9 Degré de pollution des solides | 158 |
| 3.4.10 Spéciation des métaux dissous | 159 |
| 3.4.10.1 Le plomb dissous | 159 |
| 3.4.10.2 Le zinc dissous | 161 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 3.4.10.3 Le cadmium dissous | 161 |
| 3.4.11 Spéciation des métaux particuliers | 161 |
| 3.4.11.1 Le plomb particulaire | 167 |
| 3.4.11.2 Le zinc particulaire | 167 |
| 3.4.11.3 Le cadmium particulaire | 168 |
| 3.4.11.4 Le cuivre particulaire | 168 |
| 3.4.11.5 Le fer particulaire | 168 |
| 3.4.11.6 Le manganèse particulaire | 169 |
| 3.4.12 Mobilité des métaux particuliers à la Molette | 169 |
| 3.4.12.1 L'apport d'ions compétitifs | 169 |
| 3.4.12.2 La diminution du pH | 169 |
| 3.4.12.3 La diminution du potentiel redox, Eh | 169 |
| 3.4.12.4 La destruction de la matière organique | 169 |
| 3.4.13 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité | 170 |
| 3.4.14 Evaluation des charges de métaux lourds | 171 |
| 3.4.15 Conclusions | 173 |
| CHAPITRE 4. CARACTERISATIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DES METAUX TOXIQUES DANS LES REJETS PLUVIAUX URBAIN | 175 |
| 4.1 Métaux totaux dissous. | 176 |
| 4.2 Métaux totaux particuliers | 176 |
| 4.3 Spéciation des métaux dissous | 181 |
| 4.4 Spéciation des métaux particuliers et sa mobilité | 181 |
| 4.5 Mobilité des métaux particuliers | 187 |
| 4.6 Mécanisme de fixation des métaux lourds sur les solides | 192 |
| 4.6.1 Caractéristiques des solides | 192 |
| 4.6.2 Caractéristiques stéréochimiques des métaux | 197 |
| 4.6.3 Les solides pluviaux: rôle de la matière organique, du fer et du manganèse particulaire | 197 |
| 4.6.4 Adsorption des métaux par les solides pluviaux : constantes conditionnelles d'équilibre | 199 |
| 4.6.5 Solides pluviaux: hypothèse sur le rôle du fer | 206 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CHAPITRE 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 211 |
| 5.1 Conclusions | 212 |
| 5.1.1 Pollution des eaux pluviales par les métaux toxiques | 212 |
| 5.1.2 Spéciation géochimique des métaux et mobilité | 212 |
| 5.1.3 Décantation des eaux pluviales: un moyen efficace mais non parfait | 212 |
| 5.1.4 Rôle du fer et de la matière organique dans la fixation des métaux toxiques | 213 |
| 5.2 Perspectives | 213 |
| 5.2.1 Quantification de la mobilité des métaux toxiques | 213 |
| 5.2.2 Caractéristiques des solides pluviaux urbains | 214 |
| 5.2.3 Traitement des eaux pluviales | 214 |
| 5.2.4 Prévention des pollutions métalliques des eaux pluviales | 215 |
| 5.2.5 Quel avenir pour la recherche sur les eaux pluviales | 215 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 216 |

ANNEXES

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| A. SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX DISSOUS | A3 |
| B. SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES | A6 |
| C. CONCENTRATIONS MAXIMALES DES METAUX LOURDS DANS LES BOUES POUR UNE UTILISATION AGRICOLE | A10 |
| D. REPARTITION DES METAUX DISSOUS DANS LES ECHANTILLONS DE LA FERME DE SAVIGNY | A12 |
| E. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES A LA FERME DE SAVIGNY, COLLECTEUR DE LA MOREE ET PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL | A16 |
| F. TEST DE MINERALISATION DES SEDIMENTS | A20 |
| G. METAUX TOTAUX PARTICULAIRES DES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 19 OCTOBRE AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX | A22 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| H. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX PLUVAILES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX | A29 |
| I. REPARTITION DES METAUX DISSOUS DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX | A32 |
| J. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX | A36 |
| K. INTENSITES MOYENNES DE LA PLUIE DU 7 AOUT 1989 EN DIFFERENTS SITES DU DEPARTEMENT DE SEINE-SAINT-DENIS | A43 |
| L. POLLUTOGRAMMES DE LA PLUIE DU 7 AOUT AU BASSIN DE LA MOLETTE | A45 |
| M. METAUX TOTAUX PARTICULAIRES DES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE | A50 |
| N. REPARTITION DES METAUX DISSOUS DES ECHANTILLONS PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE | A57 |
| O. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE | A61 |
| P. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES SOLIDES FLUVIAUX | A68 |
| Q. CONCENTRATION EN SITES DE SURFACE DE DIFFERENTES SOLIDES | A73 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Pour bien mener la lutte contre la pollution du milieu aquatique, il faut considérer non seulement les rejets des eaux industrielles et des eaux usées domestiques, mais aussi les rejets provenant des sources de pollution nommées par Loehr (1974) "non-point sources" ou *pollutions diffuses*. Ces sources ont été considérées comme naturelles et incontrôlables. Les "non-point sources" comprennent :

- * les eaux de pluie (météorologiques ou précipitations humides),
- * les rejets des réseaux d'assainissement urbain,
- * les ruissellements des forêts et des zones de pâturages,
- * les écoulements d'irrigations,
- * la dégradation de la végétation,
- * les déchets des animaux sauvages.

Nous nous sommes intéressés ici à la pollution véhiculée par **les eaux pluviales**, c'est-à-dire **les eaux qui par temps de pluie rejoignent le milieu récepteur sans transiter par la station d'épuration** (Hemain, 1987) : cette définition inclut donc les eaux de pluie, les eaux des ruissellements urbains et les eaux qui sont rejetées vers le milieu récepteur soit par surverses de réseaux unitaire soit directement par les rejets de réseaux séparatifs.

Les études de la pollution des eaux de ruissellement urbain ont commencé récemment et la description du phénomène ne peut être que partielle. Les premiers programmes d'étude ont commencé aux Etats-Unis dans les années 1960. En France, la prise de conscience de ce phénomène s'est développée vers la fin des années 1970. Les sources de dégradation de la qualité des eaux pluviales ont été recensées, mais l'accumulation des polluants et leur entraînement par les eaux dépendent d'un grand nombre de paramètres : le type d'occupation du sol urbain, les méthodes et la fréquence du nettoyage des rues, les caractéristiques locales de la pluviométrie et du ruissellement induit sont les plus importants.

Les premières analyses effectuées montrent toutefois que les concentrations et les flux en divers polluants dans les eaux pluviales sont relativement élevées : l'impact de leurs rejets sur le milieu récepteur compromet l'alimentation en eau potable et divers usages tels que la baignade, la pêche et autres loisirs.

Le comportement des métaux dans l'environnement aqueux dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques et des conditions physico-chimiques du milieu. Les métaux dissous ont été largement étudiés, ils se trouvent, à pH neutre sous la forme de complexes. La biodisponibilité et la toxicité des complexes métalliques dépendent de plusieurs facteurs : leur taille, leur solubilité, leur charge et leur stabilité. Par contre très peu de recherches ont été effectuées sur le comportement des métaux particuliers. De nombreuses recherches sont donc actuellement en cours dans le but de mieux comprendre la biodisponibilité et la toxicité des sédiments pollués par les métaux toxiques.

En milieu urbain, très peu de recherches ont été menées pour comprendre les mécanismes de transports des métaux depuis la chute de la pluie jusqu'aux rejets urbains par temps de pluie en milieu naturel. Pendant leur transport, les métaux toxiques sont distribués sous formes dissoutes et particulières. La répartition des métaux entre ces deux phases dépend de plusieurs facteurs : la concentration en métaux, la concentration en solides, le pH, les concentrations de cations majeurs inorganiques et de matière organique, et le potentiel redox du milieu.

Dans ce travail nous avons étudié la **mobilité** des métaux dissous et de ceux associés aux particules véhiculées par les eaux de ruissellement en milieux urbains. Nous avons utilisé la méthode de **spéciation chimique**, connue dans le cas des métaux particuliers comme la méthode des extractions sélectives séquentielles. Cette méthode a été utilisée dans les études de métaux dans les sols, rivières, estuaires, boues de station

d'épuration, poussières et aérosols urbains. La spéciation des métaux dissous permet de différencier les métaux plus ou moins disponibles; dans le cas des métaux particuliers, cette méthode fournit des informations concernant la mobilité des métaux associés aux solides, et permet d'évaluer le risque de solubilisation de ces métaux lors des modifications des conditions physico-chimiques du milieu récepteur et par conséquent leur toxicité potentielle.

Cette méthode pourrait aider à :

- évaluer l'impact des rejets pluviaux urbains dans les milieux récepteurs,
- améliorer des méthodes de traitement des métaux toxiques dans les eaux pluviales.

Pour les métaux dissous la méthode de spéciation peut prédire si ces métaux pourront être éliminés des effluents par adsorption chimique (métaux avec charges ou avec une bonne capacité de complexation) ou bien par des méthodes physiques comme la filtration ou microfiltration. En ce qui concerne le traitement de métaux particuliers, la spéciation chimique peut donner des indications sur le type de traitement des solides pluviaux envisageable.

Les études sur les eaux pluviales demandent des équipements spécifiques pour le prélèvement des échantillons, ainsi que la maîtrise de techniques spécialisées pour la mesure de l'intensité de la pluie, du débit, du volume d'eau écoulé, ce qui rend les recherches très onéreuses. Pour ces raisons nous nous sommes associés à d'autres équipes de recherches qui sont intéressées par différents problèmes liés aux eaux pluviales :

1. La **Direction des Eaux et de l'Assainissement du Département de Seine-Saint-Denis**, intéressée par l'efficacité des bassins de retenue en eau et des bassins de retenue secs;

2. Le **Service de Développement et Recherche de l'Agence de Bassin Seine-Normandie** intéressé par l'évaluation des charges polluantes provenant du boulevard périphérique de Paris et, plus généralement, par la gestion et traitement des eaux pluviales;

3. Le **Centre d'Enseignement et de Recherche pour la Gestion des Ressources Naturelles et de l'Environnement et la Lyonnaise des Eaux de Bordeaux** intéressés par l'étude du transport des solides en réseaux d'assainissement en temps de pluie et aussi par l'évaluation de l'efficacité du traitement des eaux pluviales par décantation en bassins de retenue secs et/ou revêtus.

Ce mémoire, après cette introduction présente au :

- Chapitre 1 - Les principales caractéristiques des eaux de pluie (ou météoriques), des eaux de ruissellement urbains, des eaux en réseaux d'assainissement et des eaux en bassin de retenue; La deuxième partie de ce chapitre 1 décrit l'état des connaissances sur le comportement des métaux toxiques en milieux aqueux et sur les méthodes de spéciation chimique des métaux dissous et particuliers.

- Chapitre 2 - Les protocoles expérimentaux utilisés pour la détermination des métaux totaux (dissous et particuliers) et pour la spéciation des métaux (dissous et particuliers) ainsi que d'autres mesures complémentaires.

- Chapitre 3 - Les résultats des campagnes de mesures effectuées sur six sites :

- * le bassin de retenue en eau de la Ferme de Savigny (Département de Seine-Saint-Denis),
- * le collecteur séparatif de la Morée (Département de Seine-Saint-Denis),
- * le lac de Créteil (Département du Val de Marne)
- * le poste de relevage des eaux pluviales de Courcelles sur le boulevard périphérique de Paris,
- * le bassin de retenue sec de Bequigneaux à Bordeaux qui reçoit les surverses d'un collecteur séparatif,
- * le bassin de retenue à sec de la Molette dans le Département de la Seine-Saint-Denis, bassin de stockage des surverses d'un collecteur unitaire.

- Chapitre 4 - La discussion sur l'utilisation des schémas de spéciation pour l'évaluation de la mobilité des métaux toxiques dans les sédiments des sites étudiés.

- Chapitre 5 - Les conclusions de ce mémoire, les perspectives de notre étude et les possibilités de son exploitation.

Nous présentons enfin, en annexe quelques tableaux et graphiques regroupant des informations concernant la qualité des eaux pluviales en France et à l'étranger ainsi que des hydrogrammes, pollutogrammes, paramètres hydrodynamiques et résultats bruts de la spéciation des métaux dissous et particuliers lors des campagnes effectuées sur les bassins de retenue de Béquigneaux et de la Molette.

CHAPITRE 1

METAUX TOXIQUES DANS LES REJETS PLUVIAUX URBAINS : CARACTERISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES ET METHODES DE CARACTERISATION

CHAPITRE 1. METAUX TOXIQUES DANS LES REJETS PLUVIAUX URBAINS : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET METHODES DE CARACTERISATION

1.1 MATIERES EN SUSPENSION ET METAUX LOURDS

1.1.1 Introduction

La plupart des recherches effectuées sur les eaux pluviales ont été consacrées à déterminer les sources principales qui concourent à la dégradation de leur qualité et à déterminer leurs principales caractéristiques physico-chimiques (De Filippi et al., 1971; Field et al., 1974; Loehr, 1974; Cottet, 1980; Bennett et al., 1981; Grange et al., 1983; LROP, 1984; Desbordes, 1985; Oberts, 1986; Renard, 1987; RESEAU, 1988). Les principales sources de dégradation de la qualité des eaux pluviales ainsi répertoriées sont :

- * les véhicules à moteur (gaz d'échappement, additifs des carburants, pertes d'huile, usure des organes mécaniques et des pneumatiques),
- * l'usure des couches de surface,
- * les chantiers urbains,
- * les abrasifs (sable, gravillons) et les fondants chimiques,
- * les déchets jetés à la surface des rues,
- * les activités industrielles,
- * l'érosion des surfaces naturelles,
- * la végétation,
- * les excréments animaux, en particulier des animaux domestiques,
- * les engrais et produits de protection des végétaux,
- * la corrosion des toitures métalliques,
- * les branchements défectueux dans les réseaux séparatifs,
- * les eaux d'usage industriel dites propres (réfrigération).

Flores-Rodriguez et al. (1989) ont rassemblé quelques résultats sur la qualité des eaux pluviales obtenues en France et à l'Etranger. Les paramètres physico-chimiques des eaux pluviales les plus fréquemment déterminés ont été :

- * les matières en suspension (MES),
- * les matières organiques (DCO et DBO₅),
- * les nutriments (composés azotés et phosphorés).

Par ailleurs quelques études ont également porté sur :

- * les hydrocarbures,
- * les bactéries,
- * les métaux, en particulier les métaux lourds.

Il est toutefois très difficile de comparer les résultats publiés parce que les concentrations de chaque polluant dépendent de nombreux facteurs, en particulier du type d'occupation du sol, de l'intensité et de la durée de la pluie, de la période de temps sec précédant l'épisode pluvieux, du type de nettoyage des rues, du type de surface imperméabilisée, de l'intensité de trafic routier, du type de prélèvement des échantillons et de la méthode d'analyse utilisée.

1.1.2 Matières en suspension (M.E.S.)

On désigne par M.E.S. l'ensemble des matières solides en suspension dans l'eau. Ces M.E.S peuvent décanter dans le réseau d'assainissement et former des dépôts. Lors d'une crue les solides sont transportés en suspension (fines) et par carriage (dépôts plus

grossiers) vers le milieu naturel ou le bassin de rétention.

Les sources principales des M.E.S dans les eaux pluviales sont les retombées atmosphériques et le ruissellement des toitures et des rues.

1.1.2.1 Retombées atmosphériques

En France, le L.R.O.P. (1984) a estimé que de 0,6 à 3,2 % des M.E.S. dans les eaux de ruissellement urbain proviennent de la pluie. Ebbert et Wagner (1987), dans un étude sur 6 bassins versants aux Etats Unis, ont observé un apport pluvial de 2 % des M.E.S. dans les eaux de ruissellement. La taille des particules atmosphériques que peuvent être véhiculées par l'eau de pluie peut varier de 0,0005 (poussières, molécules de gaz, noire de charbon) à 5000 μm (cendres volantes, charbon pulvérisé, pollens) (Bergue et Merienne, 1984, cités par Artieres, 1987).

1.1.2.2 Ruissellement des toitures

Les publications scientifiques fournissent peu de données sur le sujet; ces apports dépendent du type et du matériau de toiture, de leur localisation, de la présence d'oiseaux qui accumulent brindilles, plumes, duvets dans les gouttières. Artieres (1987) a estimé une masse annuelle de matériau solide provenant des toitures d'environ 180 kg/an pour 4,786 ha de toiture raccordée au réseau et une pluviométrie annuelle de 600 mm.

1.1.2.3 Ruissellement des rues

Le ruissellement pluvial sur les surfaces imperméables des rues, canalisé dans les caniveaux en direction des avaloirs et du réseau, met en jeu les plus fortes quantités de M.E.S.. La surface d'une rue peut se diviser en trois parties : chaussée, caniveau et trottoir. Les caniveaux contiennent le plus des M.E.S. par unité de surface, de 40 à 100 fois plus que les trottoirs ou les chaussées (Artieres, 1987).

La composition du sédiment de rue est essentiellement minéral (45 à 70 %, d'après Ellis, 1976 et Artieres, 1987). Ce sédiment est constitué de particules d'argile, de briques, de chaussée, de verre, de béton, de pierres recouvertes de goudrons, de cendres de combustion d'essence et de particules métalliques. Les particules organiques sont formées de 3 % de débris végétaux, 2 % de substances humiques, 4 % de bitume et goudrons et de 1 à 20 % de particules de caoutchouc (Ellis, 1976).

La taille des particules de sédiments de rue varie selon Sartor et Gaboury (1984) de moins de 75 à 3000 μm , avec une proportion de 10 % de particules de taille inférieure à 75 μm . Ces particules fines possèdent une grande proportion de contaminants.

Les opérations de déverglacage représentent une source de sédiment minéral non négligeable susceptible de former un dépôt dans le réseau ou dans les bassins de rétention. Piestroff et Bishop (1980) ont mesuré dans les écoulements de fonte de neige de 280 à 2.850 mg/l de M.E.S.. Bennett et al. (1981) ont trouvé de 96 à 6.500 mg/l de M.E.S.. Oberts (1986) rapporte des valeurs de M.E.S. comprises entre 1.000 et 4.000 mg/l. Un kilogramme de matériau de déverglacage par m^2 de chaussée produit 150 g/ m^2 de sable, dont la moitié est entraînée dans le réseau. La taille de ces particules est inférieure à 0,3 mm (Artieres, 1987).

Dans le cas de réseau unitaire, les rejets domestiques fournissent les plus fortes quantités de matériaux solides: de 120 à 2.900 mg/l ont été mesurés par De Filippi et Shih à Gorgetown, USA (1971), de 957 à 1.600 mg/l ont été mesurés par Samar et al. à Téhéran, Iran (1976) et de 243 à 572 mg/l mesurés en France (RESEAU, 1988).

Lors d'un épisode pluvieux une partie du sédiment de rue se décante dans les avaloirs et le reste est transféré vers le réseau d'assainissement. Dans le réseau, les particules en suspension peuvent décanter et former des dépôts ou être véhiculées jusqu'au milieu récepteur. Les concentrations moyennes au cours d'un événement des M.E.S dans les eaux de ruissellement à l'étranger atteignent des valeurs comprises entre

84 (Tulsa, Okland, USA) et 7 830 mg/l (Boulder, Colorado, USA). En France les valeurs rapportées se trouvent comprises entre 40 et 2 000 mg/l. Ces valeurs sont bien supérieures aux valeurs limites fixées par les objectifs de qualité français pour une eau de rivière (1A, 1B et 2: moins de 30 mg/l; ou 3: de 30 à 70 mg/l) et par les directives européennes (eaux brutes pour la fabrication d'eau potable moins de 30 mg/l, eaux cyprinicoles moins de 25 mg/l).

L'augmentation des M.E.S. entraîne des perturbations dans le milieu aquatique. En particulier, en augmentant la turbidité et par conséquent en diminuant la transparence, la réduction de la pénétration de la lumière ralentit l'activité chlorophyllienne des plantes aquatiques, entraîne une diminution de la production d'oxygène et limite le potentiel de production primaire du phytoplancton (Walmsley et Butty, 1980; Smith, 1982). D'autre part, elles produisent sur les poissons des irritations et des colmatages de branchies. Les solides en suspension possèdent la propriété d'adsorber des cations et des anions, spécialement les métaux lourds (Ellis, 1976), les phosphates (Grobler et Davies, 1981) et aussi des matières organiques comme les hydrocarbures et les pesticides (Hite et Lopez-Avila, 1980). De cette manière les M.E.S. peuvent accumuler et transporter des quantités importantes de polluants.

1.1.3 Les Métaux lourds

Les effets de la pollution des métaux lourds sur l'environnement ont été l'objet d'une attention considérable dans la dernière décennie. Initialement, les études sur les effets des métaux lourds ont été centrées sur la pollution de l'air et de l'eau potable, cependant, aujourd'hui il est reconnu que la pollution métallique véhiculée par les eaux pluviales est une source importante de métaux toxiques pour le milieu aqueux. Les métaux lourds dans les eaux pluviales proviennent principalement des eaux de pluie, des eaux de ruissellement des surfaces urbaines et des dépôts de réseau d'assainissement.

1.1.3.1 Eaux de pluie

Au cours de leur séjour atmosphérique, les molécules d'eaux se retrouvent en contact avec des particules nombreuses et variées. Des réactions peuvent alors se produire, soit lors de la formation des gouttelettes ou des cristaux constituant les nuages, soit lors de la précipitation au moment des épisodes pluvieux.

Elles sont de trois types:

- * solubilisation ou absorption simple (O_2 , N_2 , $CH_4...$),
- * solubilisation suivie de réaction d'oxydation (SO_2 , NO_2)
- * solubilisation suivie de réaction d'hydratation ou dissociation (CO_2 , NH_3).

D'autres facteurs peuvent également contribuer à l'évolution de la qualité des eaux atmosphériques en augmentant leur teneur en polluant. Ce sont :

- * les gaz résultant de la combustion dans les véhicules à moteur, émis en quantité variable suivant la puissance et la vitesse des véhicules, par exemple SO_2 , NO_2 , plomb métallique et tetra-alkyl de plomb,
- * les fumées contenant de nombreuses particules gazeuses ou solides résultant des activités industrielles et du chauffage des habitations sont transportées dans l'air et déposées selon les circonstances météorologiques dans des lieux très éloignés de leur site initial d'émission, par exemple SO_3 , zinc, CO_2 ,
- * la solubilisation de cristaux de sels ou de particules hydrophiles en suspension, par exemple $NaCl$, $CaCl_2$,
- * les émanations en provenance de phénomènes naturels comme des éruptions volcaniques, feux de forêts (poussières, émission d'acide sulfhydrique, cendres).

Grange et Deutsch en France (1986), Hendry et Brezonik aux USA (1980), Goettle (1983)(cité par L.R.O.P, 1984) et Nguyen et al. (1979) en RFA et Ng (1987) au Canada ont effectué des mesures de la pollution métallique entraînée par la pluie sur différents bassins; les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Concentration moyenne de métaux lourds (ppb) dans les eaux de pluie.

| Référence | Bassin | Pays | Pb | Zn | Cd | Cu | Cr | Ni | Ba |
|---------------|--------------------------------|--------|-------|-------|------|------|----|----|----|
| Grange, 1986 | Les Ulis Maurepas Poissy | France | 8,7 | 51,1 | 1,1 | 3,8 | | | |
| | | | 7,9 | 21,9 | 0,7 | 4,5 | | | |
| | | | 8,7 | 50,1 | 17,4 | 4,7 | | | |
| Goettle, 1983 | Munich | RFA | 110,0 | 80,0 | 1,0 | 12,0 | 2 | | |
| Nguyen, 1979 | Jülich | RFA | 56,3 | 96,5 | 2,4 | 11,2 | | | |
| | | | 13,3 | 23,7 | 0,3 | 4,8 | | | |
| Hendry, 1980 | Gainsville | USA | 15,2 | 28,2 | 5,7 | 39,4 | | | |
| Ng, 1987 | Burlington | Can. | 105,0 | 229,0 | 11,0 | 68,0 | 14 | 49 | 52 |

L'examen de ce tableau 1.1 nous permet de conclure que dans les eaux de pluie les concentrations en métaux lourds sont généralement faibles en France et que l'on trouve des valeurs plus élevées dans les autres pays; il faut remarquer que les apports météoriques seraient une source non négligeable de pollution, surtout par le cadmium; on peut observer qu'il n'existe que très peu d'information sur le nickel, chrome et baryum. Le L.R.O.P. (1984) a trouvé que la proportion de métaux lourds apportés par les eaux de pluie au ruissellement urbain en France est de : 22 à 30 % du cuivre, 3 à 22 % de plomb, 11 à 15 % de zinc et 100 % de cadmium. Malmquist (1978) indique que la contribution en métaux lourds des retombées atmosphériques (pluie sèche) est de 7 à 40 %, sans préciser le type de métaux concerné.

La présence des ions de métaux alcalin (Na^+ , K^+) et alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+}) a été très peu recherchée, peut être parce que ces métaux ne sont pas toxiques. Néanmoins, ces métaux jouent un rôle très important en ce qui concerne les méthodes de traitement des eaux (fixation sur matériau échangeur d'ions ou complexant) et sur la toxicité des métaux lourds. Le tableau 1.2 regroupe les concentrations de ces métaux mesurées par différents auteurs en France et à l'étranger.

Tableau 2.2 Concentrations en ions alcalins et alcalino-terreux (mg/l) dans les eaux de pluie (eaux météoriques)

| Référence | Pays | Bassin | Na | | | K | | | Ca | | | Mg | | |
|------------------|--------|-------------------|-----|------|------|-----|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| | | | min | max | moy | min | max | moy | min | max | moy | min | max | moy |
| Bertru, 1977 | France | Sud-Finistère | 4,1 | 16,4 | | 0,3 | 0,9 | | 0,5 | 1,9 | | 0,40 | 1,90 | |
| Ng, 1987 | Canada | Burlington | | | 0,23 | | | 0,12 | | | 1,37 | | | 0,39 |
| Ciattaglia, 1979 | Italie | Cimone | 0,4 | 1,1 | | 0,2 | 1,4 | | 0,5 | 1,9 | | 0,06 | 0,20 | |
| | | Parma | 0,1 | 2,6 | | 0,1 | 0,7 | | 0,2 | 4,0 | | 0,08 | 0,45 | |
| | | Viterbo | 0,4 | 7,2 | | 0,1 | 1,2 | | 0,6 | 4,6 | | 0,21 | 1,12 | |
| | | Trapani Birgi | 3,3 | 2,0 | | 0,4 | 4,6 | | 0,3 | 15,5 | | 0,55 | 2,58 | |
| | | S. Maria di Leuca | 3,4 | 35,5 | | 0,4 | 19,9 | | 2,4 | 27,6 | | 1,14 | 7,14 | |
| Hendry, 1980 | USA | Gainsville, Flo | | | 0,44 | | | 0,20 | | | 0,41 | | | 0,12 |

On observe dans ce tableau 1.2 que les concentrations en ions alcalins et alcalino-terreux peuvent atteindre des valeurs considérables, surtout pour les régions proches de la mer comme Sud-Finistère (France) et S. Maria di Leuca (Italie).

1.1.3.2 Eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines

Une fois au sol, une partie de l'eau s'infiltre ou rejoint directement l'écoulement superficiel des fleuves et des rivières pendant que l'autre partie s'écoule sur des surfaces imperméables vers le réseau d'assainissement. Le ruissellement ainsi réalisé conduit à la contamination de l'eau par lessivage de ces surfaces. Les zones urbaines où le pourcentage de surface imperméabilisée est très important sont les plus particulièrement concernées par ce phénomène.

Les polluants métalliques ainsi entraînés par l'eau de ruissellement ont de multiples origines :

- * l'usure des couches de surface des rues, aires de stationnement et trottoirs fournit des quantités importantes de minéraux pulvérulents et de bitume; de la terre, du sable et des gravillons sont également abandonnés dans les rues par les chantiers urbains;
- * l'érosion des surfaces naturelles permet aux eaux de ruissellement d'entraîner des limons et des sables;
- * la corrosion des toitures métalliques, des gouttières et descentes d'eau entraîne des métaux par les eaux pluviales;
- * les véhicules à moteur sont à l'origine de pertes d'essence, de lubrifiant, de particules de pneus, de garnitures de freins, de rouille, d'enduits décomposés, et d'émission de plomb par les gaz d'échappement;
- * les abrasifs et les fondants chimiques (NaCl et CaCl_2) utilisés pour la viabilité hivernale aboutissent dans le milieu naturel.

Sartor et al (1984) suggèrent que les principaux facteurs qui influencent la quantité de métaux présente sur la surface urbaine sont :

- * les conditions hydrologiques locales (fréquence et intensité de la pluie, conditions du vent),
- * les modes d'utilisation des rues et zones adjacentes (utilisation des sols, type et quantité de trafic, conditions de parkings),
- * et les conditions de surfaces des rues (type et âge de pavement, état du caniveau et du trottoir).

Ellis (1976) affirme que la connaissance de la composition du sédiment urbain est très importante pour comprendre le transport des métaux toxiques par les eaux de ruissellement. Les argiles, provenant de l'érosion de sols, le caoutchouc, le bitume et l'asphalte sont en effet d'excellents adsorbants des métaux à l'état de traces. Beckwith et al (1986) ont mesuré la concentration en métaux des sédiments urbains présents sur le pavé, dans le caniveau, au centre de la route, dans les avaloirs et les canalisations et à la surface des toits et des chéneaux; ils ont établi que la concentration de Cd, Cu, Pb et Zn est généralement plus élevée dans le sédiment associé à la surface des pavés et des toits.

Le tableau 1.3 présente les résultats rassemblés par Morrison (1985) concernant les sources et les concentrations de métaux lourds retrouvés dans les surfaces urbaines et liée aux véhicules à combustion.

Tableau 1.3 *Source de métaux lourds retrouvés dans les surfaces imperméabilisées liée aux voitures, en ppb (Morrison, 1985).*

| Source | Pb | Zn | Cd | Cu |
|-----------------------------|---------------|---------------|----------|----------------|
| Pneu | 1.000 | 630 | 1 | 252 |
| Huile de moteur | 9-12 | 12-1.060 | 0,2-0,26 | 3 |
| Freins de voiture | 1.050-35.000 | 124-22.500 | 0-5 | 14.500-200.000 |
| Essence | 150 | 10 | | 4 |
| Particules d'échappement | 1.192-119.420 | 8.105-186.612 | 4,8-5,6 | 56-68 |
| Corrosion de la carrosserie | 32-116 | 108-6.611 | 0,2 | 55 |
| Trottoir | 0,7-121 | 12-267 | 1 | 51-74 |

L'utilisation de l'essence sans plomb a produit une diminution sensible de ces métaux dans le milieu urbain, mais, il reste encore d'autres sources de plomb provenant des voitures. D'autre part, l'essence sans plomb a entraîné l'utilisation de convertisseurs catalytiques qui produisent des quantités importantes de cuivre (Mesuere, 1989).

La capacité d'absorption de ces particules dépend de leur taille. Le tableau 1.4 montre les résultats obtenus par Sartor et al. (1984) sur la concentration de plomb et de zinc dans les sédiments de rue en fonction de la taille des particules : une grande proportion des métaux est associée à la fraction fine des solides (inférieures à 250 μm); cette même observation a été faite par Ellis et Revitt (1982).

Tableau 1.4 *Concentration moyenne du plomb et du zinc en fonction de la taille des particules (d'après Sartor et al., 1984)*

| Taille des particules | Répart. granul | Plomb | Zinc |
|-----------------------|----------------|--------------|--------------|
| (μm) | (%) | (mg/kg m.s.) | (mg/kg m.s.) |
| 3.380-850 | 15 | 800,0 | 200,0 |
| 850-420 | 19 | 3.200,0 | 1.000,0 |
| 420-250 | 24 | 3.400,0 | 1.600,0 |
| 250- 75 | 32 | 5.900,0 | 1.800,0 |
| 75 | 10 | 6.400,0 | 1.600,0 |

Lors d'un épisode pluvieux, le ruissellement sur les surfaces imperméabilisées véhicule le sédiment urbain vers le réseau d'assainissement. Les métaux lourds associés au sédiment peuvent se dissoudre ou bien rester associés aux particules. La détermination des métaux lourds dans les eaux de ruissellement est effectuée sur des échantillons prélevés à l'aide des échantillonneurs automatiques ou bien manuellement: la représentativité de ces échantillons dépend du site de prélèvement. Les échantillons pris à l'entrée des avaloirs sont les véritables eaux de ruissellement. Les échantillons pris dans les avaloirs ou dans le réseau sont des mélanges des eaux de ruissellement, des eaux interstitielles, des sédiments des avaloirs et des dépôts de canalisation.

Pour la détermination des métaux totaux on acidifie les échantillons pour éviter l'adsorption des métaux sur les parois des récipients. Ensuite les échantillons sont filtrés pour déterminer les métaux dissous ou particuliers ou bien sont minéralisés pour déterminer les métaux totaux. Evidemment chaque type de traitement donne des

résultats d'analyse différents: par exemple, le fait d'acidifier les échantillons avant la filtration produit une libération de métaux initialement particuliers qui seront considérés alors comme dissous. D'autre part selon le type de minéralisation la quantité de métaux libérés est aussi différente.

Le tableau 1.5 montre les concentrations de métaux mesurées en réseau d'assainissement séparatif en France: la plupart de ces déterminations ont été réalisées en zone résidentielle (à l'exception de Pau où des mesures ont également été réalisées dans le centre ville). Dans le tableau 1.6 sont regroupés les résultats obtenus à l'étranger.

Tableau 1.5 Concentrations totales dissoutes en métaux lourds (ppb) des eaux de ruissellement, en France (après acidification et filtration).

| Référence | Nom du Bassin | Pb | Zn | Cd | Cu | Ni | Cr | Hg |
|--------------|---------------|-------|-------|----|-----|----|-----|----|
| STU, 1985 | Maurepas | 436 | 959 | 50 | 75 | 65 | 21 | 22 |
| | Les Ulis | 731 | 1.920 | 18 | 61 | 47 | 106 | 17 |
| | Aix Zup | 835 | 908 | 5 | | 68 | 31 | 11 |
| | Aix Nord | 1.125 | 1.312 | 7 | | 59 | 86 | 14 |
| DDE-93, 1984 | Centre | 400 | 562 | 7 | | | | |
| | Malanoue | 206 | 599 | 6 | | | | |
| | Ulis-sud | 1.400 | | 16 | | | | |
| RESEAU, 1988 | Vélizy-ouest | 1.400 | | | | | | |
| | Orly | 40 | | | | | | |
| | Vélizy-centre | 220 | | 3 | | | | |
| | St. Quentin | 140 | | | | | | |
| | Combles | 1.200 | | 30 | | | | |
| Astruc, 1979 | Pau (1) | 160 | 340 | | 140 | | | |
| | Pau (2) | 380 | 2.000 | | 140 | | | |

(1) zone résidentielle; (2) centre ville.

Tableau 1.6 Concentrations totales dissoutes en métaux lourds (ppb) des eaux de ruissellement, à l'étranger

| Référence | Pays | Bassin | Pb | Zn | Cd | Cu | Ni | Cr | Nature de zone |
|------------------|-------|----------------------|-------|-------|----|-----|----|-----|------------------|
| Ribstein, 1978 | RFA | Munich | 110 | 80 | 1 | 12 | | 4 | Résidentielle |
| Kretschmar, 1987 | RFA | Kiel | 36 | | 5 | 42 | | | Périphérique |
| | | | 10 | | 3 | 17 | | | Centre ville |
| | | | 202 | 360 | 6 | 97 | | 10 | Autoroute |
| Klei, 1982 | RFA | Stuttgart | 245 | 620 | 6 | 117 | | 20 | |
| | | | 163 | 320 | 3 | 58 | | 5 | |
| | | | 58 | 650 | 58 | 12 | 70 | 50 | Résidentielle |
| Fletcher, 1981 | UK | Clifton Grove | 250 | 360 | | 50 | | | Résidentielle(1) |
| Malmquist, 1978 | Suède | Göteborg | 2.610 | 1.030 | | 390 | | | Résidentielle(2) |
| | | | 40 | 50 | | 10 | | | Résidentielle(3) |
| | | | 730 | 330 | | 70 | | | Résidentielle(4) |
| | | | 410 | 525 | | 125 | | | Résidentielle(5) |
| | | | 1.840 | 1.630 | | 720 | | 220 | Canal ouvert(6) |
| Samar, 1976 | Iran | Téhéran | 1.310 | 2.550 | | 320 | | 490 | |
| | | | 1.680 | 2.280 | | 750 | | 210 | |
| | | | 95 | 140 | 10 | 29 | 26 | 13 | Industrielle |
| Ng, 1987 | Can | Burlington | 98 | 127 | | 22 | | | Commerciale |
| Marsalek, 1984 | Can | Burlington | 980 | | | | | | Résidentielle(7) |
| Bennett, 1981 | USA | Boulder, Col. | 950 | | | | | | Résidentielle |
| | | | 424 | 184 | 3 | 20 | | 10 | Résidentielle(8) |
| Matraw, 1977 | USA | Broward Count., Flo. | 424 | 184 | 3 | 20 | | 10 | Résidentielle(8) |

(1) détermination effectuée sur neige urbaine, à la surface de gazon et avec une densité de population de 250 personnes/ha

(2) même zone que (1) mais avec des échantillons pris dans la rue avec un trafic de 7400 véh/jour

(3) détermination effectuée sur neige urbaine, à la surface de gazon et avec une densité de population de

115 personnes/ha

(4) même zone que (3) mais avec des échantillons pris dans la rue avec un trafic de 3600 véh/jour

(5) mesure réalisée sur la neige fondue

(6) déterminations effectuées sur trois sites

(7) mesures réalisées sur échantillons de fonte de neige

(8) valeurs maximales de six mesures

Nous pouvons observer dans ces tableaux 1.5 et 1.6 la grande variabilité des résultats obtenus pour les concentrations totales dissoutes en métaux lourds. Cette variation est probablement due à un grand nombre de facteurs:

- * conditions de prélèvement et de traitement;
- * conditions particulières de chaque bassin qui jouent un grand rôle dans les flux polluants charriés par les collecteurs;
- * durée du temps sec précédant la pluie;
- * débit maximal de la pluie;
- * occupation des sols;
- * coefficient d'imperméabilisation de ces sols.

En général le zinc, le plomb et le cadmium sont les métaux le plus fréquemment recherchés dans les eaux de ruissellement urbain et ils se trouvent en concentrations non négligeables et souvent supérieures à celles trouvées dans les eaux usées, les valeurs moyennes dans celles-ci pouvant être évoluées à: Pb 5 ppb, Zn 300 ppb, Cu 100 ppb, Cr 60 ppb, Cd 2 ppb, Hg 0,5 ppb (Chebbo et al., 1990). Nous observons que la concentration du plomb et du cadmium, dans les eaux de ruissellement, en France et à l'étranger, sont toujours supérieures aux concentrations limites (valeur impérative) fixées par la directive européenne relative aux eaux superficielles destinées à la fabrication d'eau potable (Pb 50 ppb et Cd 2 ppb). La même constatation peut être faite pour le mercure (Hg 1 ppb) mais ce métal a été très peu recherché. En ce qui concerne le zinc et le chrome, nous constatons que les concentrations de ces métaux, en France et à l'étranger, sont dans certain cas supérieures aux valeurs guides pour la fabrication d'eau potable (Zn 1.000 ppb et Cr 50 ppb).

Il est important de remarquer l'influence de l'occupation du sol sur la concentration de métaux dans les eaux de ruissellement: les concentrations sont plus élevées dans les zones où la circulation de véhicules est plus importante comme dans le cas du centre des villes et des autoroutes ou boulevards périphériques (Cf. résultats d'Astruc en France (1978) et de Ribstein (1978), Kretzshmar (1987) en Allemagne). Les résultats de Malmquist (1978) confirment cette observation et montrent la capacité d'accumulation des métaux par la neige.

1.1.3.3 Sédiments en réseau d'assainissement

Les évaluations des métaux lourds dans les dépôts en réseaux d'assainissement sont très rares. Artieres (1987) a effectué une étude sur les dépôts dans les réseaux d'assainissement unitaire à Entzheim (Strasbourg)(Tableau 1.7) Dans ce même tableau apparaissent les résultats rapportés par Bauer et al. (1984) à Hambourg et par Förstner et Wittman (1981) au Canada.

Tableau 1.7 Teneur en métaux lourds des sédiments de réseau d'assainissement unitaire (mg/kg m.s.)

| Métal | Artieres (1987) | Bauer (1984) | Förstner (1981) |
|-------|-----------------|--------------|-----------------|
| Zn | 1.000 | 1.721 | 2.600 |
| Cu | 130 | 412 | 700 |
| Pb | | 485 | 450 |
| Cd | 3 | 3,4 | 10 |
| Cr | 35 | 79 | 240 |
| Ni | 27 | 27 | 60 |

Les teneurs en métaux lourds des sédiments de réseau analysés par Bauer et

Förstner sont légèrement plus élevées que celles rapportées par Artieres, peut-être parce que le réseau étudié par ce dernier ne draine pas d'industries, généralement très émettrices de micro-polluants.

En ce qui concerne les métaux associés aux matières en suspension (MES) pluviales, il existe très peu d'informations. Astruc et al. (1979) ont trouvé que la proportion des métaux fixés aux MES dans le ruissellement urbain est plus importante que la fraction des métaux dissous. Ils ont déterminé, dans un quartier résidentiel, les rapports métal particulaire/métal dissous suivants : 2,7 pour le zinc, 2,2 pour le cuivre et 1,3 pour le plomb. Morrison et al (1984) ont étudié la distribution des métaux dissous et associés aux solides des eaux de ruissellement urbain dans une zone résidentielle à Londres: leurs les résultats sont présentés dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8 Concentrations de métaux dissous et fixés aux solides en réseau d'assainissement séparatif à Londres, d'après Morrison et al (1984).

| Métal | Zn | Cd | Pb | Cu |
|----------------------------------|-----|------|-------|-----|
| Dissous ($\mu\text{g/l}$) | 227 | 3,4 | 17 | 54 |
| Particulaire ($\mu\text{g/g}$) | 413 | 11,0 | 2.464 | 413 |

Ces résultats montrent que le zinc, le cadmium et le cuivre se trouvent en proportion importante sous forme dissoute, par contre, le plomb est presque totalement associé aux solides. Ces chiffres nous permettent de penser que les dépôts de solides dans les réseaux d'assainissement ou dans les bassins de retenue seront très chargés en métaux lourds, surtout si nous considérons que les solides des eaux pluviales décantent rapidement: des mesures de l'efficacité de décantation en France (Bachoc et al, 1987) ont démontré que l'essentiel de la décantation est opérée en 10 minutes environ.

Les dépôts de réseau d'assainissement dans leur environnement constituent donc un milieu réceptif remarquable vis à vis des métaux lourds.

1.1.3.4 Bassin de retenue pluviale

Comme nous l'avons indiqué précédemment, lors d'un événement pluvieux, les eaux pluviales peuvent être rejetées directement en rivière ou bien être stockées dans des bassins de retenue (à sec ou en eau, imperméables ou alimentés par la nappe phréatique en période de temps sec) puis rejetées au milieu récepteur à débit contrôlé. Le tableau 1.9 montre les concentrations en métaux lourds mesurées dans des échantillons d'eau de bassin de retenue en eau. Le tableau 1.10 montre les concentrations en métaux lourds dans les boues de ces bassins de retenue en eau.

Tableau 1.9 Concentration totale ($\mu\text{g/l}$) en métaux lourds des eaux de bassin de retenue en eau.

| Référence | Retenue | Zn | Pb | Cu | Hg | Cd | Ni | Cr |
|--------------------|------------------|-------|---------|---------|------|---------|------|----|
| D.D.E.S.S.D., 1974 | Ville-Evrard | 101 | | 12 | | 1,6 | | |
| D.D.E.S.S.D., 1977 | Maison Blanche | 100 | 9 | 14 | 2 | | | |
| | Tremblay | 2.440 | 4 | 8 | 2 | | | |
| | Ville-Evrard | 20 | 6 | 8 | 2 | | | |
| | Clichys/Bois | 2.440 | 8 | 8 | 2 | | | |
| | Sévisny | 40 | 14 | 15 | 2 | | | |
| D.D.E.S.S.D., 1977 | Ferme de Savigny | 33 | 19 | 10 | 0,05 | 1,5 | 4 | 12 |
| | | 14 | 62 | 6 | 0,17 | 1,1 | 6,4 | 14 |
| I.R.H., 1981 | Brouillards | 10 | 50 | 20 | 0,5 | 10,0 | 50* | 10 |
| Chesterikoff, 1981 | Lac de Créteil | 1.000 | 50[550] | 50[260] | | 50[320] | 200* | |

* concentration en mg/l

[] valeur maximale mesurée

Tableau 1.10 Concentration (mg/kg) en métaux lourds des boues de bassin de retenue.

| Référence | Retenue | Zn | Pb | Cu | Hg | Cd | Ni | Cr |
|--------------------|------------------|--------|--------|--------|------------|----------|--------|-------|
| D.D.E.S.S.D., 1974 | Ville-Evrard | 38 | 16 | 9 | | | | |
| D.D.E.S.S.D., 1977 | Maison Blanche | 270 | 138 | 218 | 1,46 | | | |
| | Tremblay | 56 | 9 | 9 | 0,92 | | | |
| | Ville-Evrard | 132 | 73 | 32 | 0,74 | | | |
| | Clichys/Bois | 264 | 86 | 63 | 1,02 | | | |
| | Sévigny | 200 | 48 | 214 | 0,90 | | | |
| D.D.E.S.S.D., 1977 | Ferme de Savigny | 81[60] | 48[88] | 18[36] | 0,05[0,23] | 0,5[1,1] | 10[16] | 9[11] |
| I.R.H., 1981 | Brouillards | 900 | 380 | 800 | 0,86 | 24,0 | 60 | 90 |
| D.D.E.S.S.D., 1986 | Brouillards | 383 | 301 | 52 | 9 | 7,5 | 19 | 56 |

[] concentration maximale mesurée

Nous observons que les métaux les plus recherchés dans les eaux des bassins de retenue sont le zinc, le plomb, le cuivre et le mercure. La concentration de zinc dans la phase aqueuse des bassins de Tremblay, Clichy s/Bois et du lac de Créteil est supérieure à la valeur guide des eaux destinées à la fabrication d'eau potable (1.000 ppb). La concentration de plomb dans les retenues de la Ferme de Savigny, des Brouillards et du lac de Créteil est supérieure à la valeur impérative fixée par la Directive Européenne pour les eaux destinées à la fabrication d'eau potable (50 ppb). Dans les retenues des Brouillards et du lac de Créteil la concentration de cadmium est enfin très supérieure aux valeurs limites pour la fabrication d'eau potable (2 ppb).

Le Lac de Créteil présente les concentrations totales en métaux lourds les plus élevées des eaux ainsi analysées: cette différence peut venir du type d'occupation des sols, des apports importants de remblais sur ses berges ou des caractéristiques hydrologiques de ce bassin.

Les concentrations de certains métaux dans les dépôts du bassin des Brouillards sont supérieures aux valeurs limites pour l'utilisation agricole des boues: c'est le cas du plomb (valeur limite 300 mg/kg matière sèche), du cuivre (valeur limite 500 mg/kg matière sèche) et du cadmium (valeur limite 15 mg/kg matière sèche).

Nous observons dans le bassin Ville-Evrard une augmentation de la teneur en métaux lourds particuliers de 1974 à 1977 ainsi qu'une diminution des teneurs totales en métaux des eaux de ce bassin. Cette variation est, par contre contraire à celle des mesures de métaux lourds particuliers du bassin des Brouillards: une diminution de la concentration des métaux a été observée entre 1981 et 1986.

1.1.4 Impact des eaux pluviales dans le milieu naturel

En France les impacts des eaux pluviales ont été négligés pendant longtemps, et ce n'est qu'en 1976 puis en 1989 que les effets négatifs de la pollution apportée par les rejets urbains (surverses de réseaux unitaire et rejets de réseaux pluviaux) en temps de pluie ont été reconnus (Deutsch et al., 1990). Bien entendu l'impact de ces rejets est d'autant plus fort que l'agglomération considérée est plus importante par rapport au débit du cours d'eau dans lequel les rejets sont effectués.

La pollution bactériologique apportée par les déversoirs d'orages peut atteindre ou dépasser celle correspondant au rejet d'une station d'épuration n'assurant pas la désinfection des eaux traitées. Les eaux de baignade du littoral du bassin Seine-Normandie ont une qualité relativement mauvaise par rapport à l'ensemble du littoral français: sur quatre prélèvements le pourcentage de points de baignade satisfaisant à la directive CEE en 1987 étaient de 84,6% dans le Nord, 53,6% dans le Pas de Calais, 50% en Seine-Maritime, 14,3% au Calvados, 74,7% en Manche (AFBSN, 1989).

La pollution apportée par les eaux pluviales ressemble aux pollutions accidentelles. Elle provoque des effets de choc, parfois très dommageables, qui se manifestent par des mortalités piscicoles (jusqu'à 200 t ont été relevées après une pluie en Juin 1982, de période de retour de 2 ans). La diminution de l'oxygène dissous peut

être une des causes de la mort des poissons. Pour cet événement le Service de la Navigation de la Seine a mesuré des concentrations de moins de 1 mg/l d'oxygène. D'autres mortalités piscicoles occasionnées par les orages ont été observées à Epinay et Bougival (environ 60 t en 1984), à l'aval de Mantes (environ 200 t en 1987) (AFBSN, 1989).

L'impact des rejets pluviaux a été évalué à un surcoût compris entre 400.000 et 2.000.000 F (AFBSN, 1989). Ces surcoûts viennent des modifications du traitement et même parfois du ralentissement ou arrêt des usines de production d'eau potable à partir d'eau de surface. Ces perturbations sont dues à la présence d'hydrocarbures qui en temps de pluie dépassent les limites admissibles pour la fabrication d'eau potable. La présence d'ammonium et de matières en suspension pose ainsi des problèmes aux usines de production d'eau potable (Herremans, 1990). Une des caractéristiques de ces rejets est en effet leurs grandes concentrations de matières en suspension (de l'ordre de 600 à plus de 1.000 mg/l) et leurs charges qui atteignent de 16 à 27 tonnes par pluie (STU, 1985) et d'environ 130 tonnes par an (AFBSN, 1989).

Ces matières en suspension produisent des colmatages du fond et des berges du milieu récepteur et des irritations des branchies des poissons. Cependant leur effet le plus négatif pour le milieu aquatique est probablement leur transport de grandes quantités de polluants toxiques comme les métaux lourds et les polychlorobiphényles (PCB). Ainsi les impacts des rejets pluviaux urbains se sont manifestés par une augmentation des métaux dans les sédiments. Horowitz et al. (1990) dans une étude sur le transport de sédiments et de métaux lourds par les rivières, après un fort orage, ont observé:

- * une augmentation de la fraction des particules fines ($< 63 \mu\text{m}$) dans les MES,
- * une augmentation de la concentration, doublée pour le cuivre et le zinc et plus que décuplée pour le plomb, dans les MES.

Ellis et al (1990) ont montré que la bioaccumulation du zinc et du cuivre est très importante pour les organismes aquatiques exposés à des rejets de réseaux séparatifs.

Il est important de signaler qu'en France malgré les fortes concentrations observées en métaux lourds, surtout en cadmium, dans les eaux de pluie et dans les eaux de ruissellement urbain, il n'existe pas encore d'évaluation véritable des impacts de ces rejets pluviaux urbains sur les rivières.

1.1.5 Les métaux lourds en milieux aqueux

Les métaux lourds en milieux aqueux se trouvent généralement sous la forme de complexes organiques et inorganiques, ou bien associés aux particules en suspension, ou bien à des sédiments. Le tableau 1.11 présente quelques formes sous lesquelles se trouvent les métaux dans les eaux de mer (Stumm, 1975)

Tableau 1.11 Forme chimique et taille des espèces métalliques dans les eaux naturelles, d'après Stumm (1975).

| Phase | Espèces | Diamètre (μm) |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Dissoute | Complexes inorganiques Métal complexé avec de petites molécules organiques Ions métalliques libres | 0-0,8 |
| Colloïdes | Métaux associés avec la matière organique Colloïdes d'oxydes de fer Métaux complexés avec des fibres organiques | 0,8-400 |
| MES et particules | Métaux liés aux carbonates Métaux adsorbés sur/ou liés aux hydroxydes et oxydes de Fe et Mn Métaux adsorbés/ou intégrés dans les cristaux des argiles, sable et vase | < 400 |

1.1.5.1 Métaux Dissous

Un problème important est la difficulté de différencier de façon indiscutable les métaux dissous et particuliers: on considère généralement les métaux dissous comme ceux qui traversent une membrane filtrante d'une porosité de 0,4 à 0,45 μm. Cette définition est, bien sûr arbitraire et suppose que la filtration ou tamisage permet de caractériser la granulométrie des particules: la présence de floccs instables et le rôle des phénomènes de désagrégation-agrégation des particules ont toutefois été démontrés très récemment par les chercheurs du CERGRENÉ (Chebbo, 1990).

Les métaux lourds dissous se trouvent sous formes ioniques hydratées ou bien de complexes avec des ligands organiques et minéraux. Il est très difficile d'identifier et de quantifier les espèces chimiques dissoutes dans un échantillon, néanmoins des approches numériques ont été développées pour calculer les concentrations des espèces métalliques en milieu aqueux. Ces méthodes numériques sont basées sur l'hypothèse d'équilibre entre les métaux libres hydratés et les complexes.



avec pour constante de formation dans le cas de ce complexe 1:1:

$$K_{eq} = [ML]/[M^{2+}][L]$$

En connaissant les constantes d'équilibre des complexes considérés, la concentration totale du métal et la concentration totale des ligands il est possible de déterminer la proportion des métaux libres et des complexes. Plusieurs programmes de résolution numérique d'équilibres multiples ont été développés à cet effet : c'est le cas, par exemple de WATEQ.

Le tableau 1.12 montre les résultats rapportés par Turner et al.(1981), sur la composition de l'eau de mer en complexes de Cd(II), Cu(II), Pb(II), Fe (II et III), Mn (II) et Zn(II) avec les anions OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ à pH 6 et 9.

Tableau 1.12 Composition en complexes métalliques inorganiques de l'eau de surface (%), d'après Turner et al. (1981).

| pH 6 | | | | | pH 9 | | |
|----------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|-------------------------------|
| Métal | Libre | OH ⁻ | SO ₄ ²⁻ | CO ₃ ²⁻ | Libre | OH ⁻ | CO ₃ ²⁻ |
| Cd (II) | 96 | | 2 | | 47 | 4 | 47 |
| Cu (II) | 93 | 1 | 2 | 4 | | 3 | 96 |
| Fe (II) | 99 | | 1 | | 27 | 8 | 65 |
| Fe (III) | | 100 | | | | 100 | |
| Mn (II) | 98 | | 2 | | 62 | 1 | 35 |
| Pb (II) | 86 | 2 | 4 | 7 | | 5 | 95 |
| Zn (II) | 98 | | 2 | | 6 | 78 | 16 |

Ce tableau montre que dans les eaux de surface, à pH 6, la plupart des métaux se trouve sous la forme libre ou hydratée, sauf pour Fe(II) et Fe(III); à pH 9 les complexes avec les hydroxydes et carbonates sont les plus importants, surtout pour le Cu(II) et le Pb(II). Ces résultats montrent bien l'importance du pH et de la concentration des anions inorganiques dans la formation des espèces métalliques.

Les métaux peuvent former aussi des complexes solubles organiques : des efforts ont été faits pour appliquer ces méthodes numériques pour calculer la composition en complexes organiques, mais le manque d'information sur les ligands et les constantes de formation des complexes organiques dans les eaux naturelles ou usées ne permettent pas d'utiliser cette méthode de façon satisfaisante.

1.1.5.2 Association des métaux - sédiments

Une grande partie des métaux dissous en milieux aqueux, en conditions physico-chimiques normales, sont adsorbés rapidement sur les particules. Cependant, les métaux fixés dans les solides peuvent être mobilisés lors de modifications de ces conditions physico-chimiques. Les métaux lourds en milieu aqueux peuvent s'associer aux sédiments par les mécanismes suivants (Gibbs, 1973) :

- * Adsorption (électrostatique) et échange d'ions,
- * Précipitation,
- * Co-précipitation avec les hydroxydes de fer les oxydes de manganèse,
- * Complexation avec les molécules organiques ,
- * Incorporation dans les réseaux cristallins des minéraux.

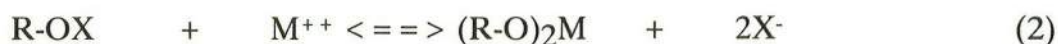
1.1.5.2.1 Adsorption (électrostatique) et échange d'ions

Les matériaux particuliers présentant une grande surface spécifique (argiles, hydroxydes de fer) sont capables d'accumuler les métaux lourds dans l'interface solide-liquide. Ce phénomène est généralement décrit comme résultant d'attractions électrostatiques non spécifiques et non sélectives et désigné sous le terme **Adsorption** (ou sorption).

Park (1967) pense que l'adsorption est le résultat d'attractions de type London-van der Waals et de liaison d'hydrogène et explique mieux ce phénomène par le modèle de la *double couche électrique*. La surface du sédiment comporte des ions qui ne sont pas totalement coordonnés et sont ainsi chargés électriquement. Cette charge électrique positive, quand la surface va être exposée à l'eau, va provoquer la dissociation des molécules d'eau qui vont venir former d'une part une couche d'hydroxydes négatifs et d'autre part une couche diffuse d'ions positifs. Dans l'interface de ces deux couches, Sposito (1989) voit les métaux associés aux sédiments comme des métaux hydratés formant des complexes qu'il appelle "outer-sphere" avec la surface du solide et des métaux hydratés non complexés adsorbés dans un essaim d'ions diffus.

Dans l'association des métaux lourds avec les sédiments par l'**échange d'ions**, les

cations métalliques adsorbés produisent un relargage d'une quantité égale d'autres cations. Le mécanisme d'échange des ions est représenté par l'équation suivante:



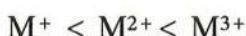
avec :

R : -Si, -Al dans les argiles, -Fe dans les hydroxydes de fer, -C dans les groupes carboxyliques et phénoliques dans la matière organique,

X: H⁺, Na⁺, K⁺

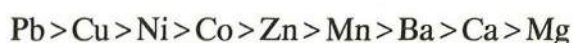
L'échange d'ions est gouverné par les facteurs suivants (James et Healy, 1972) :

* l'échange d'ions augmente quand augmente le nombre d'oxydation de l'élément :



* l'augmentation de la concentration des métaux en solution fait croître la quantité d'ions échangés,

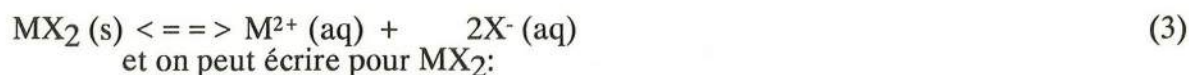
* les substances organiques possèdent une très grande sélectivité pour les métaux divalents : l'affinité pour les métaux lourds est plus grande que pour les alcalino-terreux



* la capacité d'échange d'ions est plus grande pour les hydroxo-complexes métalliques (CuOH⁺, FeOH²⁺) que pour les cations non complexés Cu²⁺, Fe³⁺.

1.1.5.2.2 Précipitation et co-précipitation avec les hydroxydes de fer et les oxydes de manganèse

Le produit de solubilité d'un électrolyte, K_{sp}, est un type spécial de constante d'équilibre, ce concept n'est en effet valable que pour les solutions saturées dans lequel il existe un équilibre dynamique entre le solide et les ions en solution, par exemple:



$$K_{sp} = [M^{2+}][X^-]^2$$

et par exemple pour PbCl₂:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1,7 \times 10^{-5}$$

La précipitation d'une substance apparaît quand le produit des activités des ions est égal ou supérieur à K_{sp}: [Pb²⁺][Cl⁻]² > K_{sp}.

Dans le milieu naturel les métaux lourds peuvent généralement précipiter sous formes d'hydroxydes, sulfures ou carbonates.

La précipitation des hydroxydes est effectuée de façon suivante : formation d'un précipité amorphe très fin avec des cristaux très désordonnés, puis ce précipité petit à petit devient plus cristallin (âgé). Dans la plupart des métaux lourds, les précipités se trouvent en équilibre non seulement avec les ions métalliques simples, mais aussi avec des ions métalliques complexés; par exemple pour l'hydroxyde de cadmium on trouve les équilibres suivants (Krauskopf, 1967):

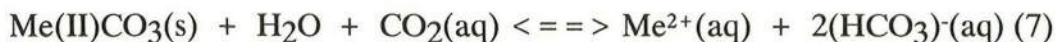




K_T est la constante globale d'équilibre et K_1 et K_2 sont les constantes d'équilibre avec l'hydrocomplexe métallique.

Les sulfures métalliques sont pratiquement insolubles à pH naturel. Les sulfures de Fe, Mn et Cd sont rapidement solubilisés dans l'acide nitrique alors que les sulfures de Cu, Pb et Hg sont solubles que dans les acides oxydants.

La solubilité des carbonates dépend de la pression partielle du CO_2 : par exemple la solubilité du PbCO_3 qui atteint 2,5 mg/l dans l'eau distillée, augmente en présence de CO_2 (aq), par la formation du bicarbonate soluble:



En présence de CO_2 la solubilité de tous les carbonates devient ainsi plus importante.

1.1.5.2.3 Co-précipitation avec les hydroxydes de fer les oxydes de manganèse

Les hydroxydes d'aluminium, de fer et de manganèse constituent d'importants pièges pour les métaux lourds dans le milieu aqueux. Ces hydroxydes et oxydes adsorbent rapidement les cations et anions. La capacité d'absorption des hydroxydes de fer et d'aluminium est très utilisée pour l'épuration des eaux usées domestiques et industrielles, spécialement pour enlever les phosphates, les polluants organiques et les micro-polluants métalliques. Par contre les métaux lourds accumulés par les hydroxydes de fer et oxydes de manganèse peuvent être libérés en milieu réducteur par formation de cations Fe^{++} et Mn^{++} dissous. Ils peuvent donc être source de relargage dans le milieu aqueux de métaux toxiques dissous.

Les hydroxydes de fer et oxydes de manganèse dans les sols et dans les sédiments aqueux peuvent se présenter sous formes amorphes, micro-cristallines et cristallines (âgées). Les formes actives (amorphes et micro-cristallines) présentent de grandes surfaces spécifiques: 300 m^2/g pour MnO_2 et de 230 à 320 m^2/g pour FeOOH (Buser et Graf, 1955; Fripiat et Gastuche, 1952)

Les principales formes chimiques des hydroxydes et des oxydes de fer en milieu aqueux sont: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 (magnétite), FeOOH amorphe et alfa- FeOOH (goethite), mais, quand on parle des oxydes ou hydroxydes de fer en milieu aqueux on fait généralement référence à FeOOH amorphe (Stumm et Morgan, 1970). Les formes de polymorphisme du dioxyde de manganèse trouvées sont:

- Manganèse(II)
- Manganate(IV),
- $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et
- manganèse(III)manganate(IV) de sodium, $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MnOOH .

Ces espèces sont donc formées de mélanges de Mn(II), Mn(III) et Mn(IV).

Le fer et le manganèse sont présents dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface. Dans les eaux souterraines, généralement ces métaux se trouvent dissous sous les formes réduites Fe^{++} et Mn^{++} , cependant, en présence d'oxygène dissous et à pH neutre ou légèrement alcalin, ces espèces sont oxydées en formes insolubles $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ et MnO_x . Stumm et Lee (1960) ont établi que l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) est faite en quelques heures à pH 5, mais seulement en quelques minutes à pH 7.

Les facteurs suivants influencent la formation des hydroxydes de fer et oxydes de manganèse :

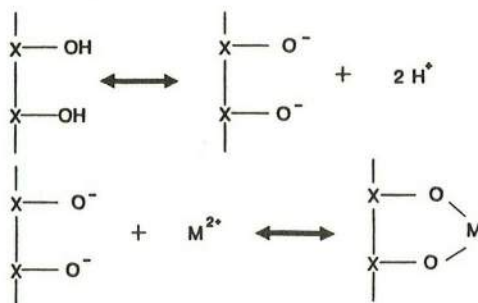
- * Fe^{++} est rapidement oxydé en Fe(III) par l'oxygène dissous à pH alcalin, neutre ou légèrement acide, par contre Mn^{++} demande un pH plus alcalin.

L'augmentation d'une unité de pH augmente par un facteur 100 la proportion de formes oxydées (Morgan et Stumm, 1964),

- * l'oxydation chimique du manganèse est influencée par HCO_3^- et SO_4^{2-} (Hem, 1964),
- * les substances organiques contenant des groupes $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$ sont capables de réduire Fe(III) et MnO_2 (Stumm et Morgan, 1970),
- * les métaux lourds, par exemple le cuivre, peuvent catalyser l'oxydation du fer et manganèse (Stumm et Lee, 1961).

Plusieurs études ont été effectuées sur le mécanisme de fixation des métaux lourds par les hydroxydes de fer et oxydes de manganèse:

- * Hildebrand et Blum (1974) ont observé une grande affinité du plomb pour les groupes $-\text{OH}$ du FeOOH cristallin: ils ont proposé un échange d'ions entre le plomb et le proton de ce groupe OH ,
- * Gadde et Laitinen (1973) ont observé l'adsorption du plomb sur le FeOOH à pH compris entre 5 et 7: à ce pH la surface de FeOOH est cationique et malgré cette condition le plomb est adsorbé spécifiquement,
- * Stumm et al. (1976) ont proposé un mécanisme qui inclut l'échange d'ions et la formation de complexes entre les métaux lourds et les groupes hydroxyles de la surface des oxydes et hydroxydes métalliques, par exemple, les silicates, les aluminates, les oxydes de manganèse et les hydroxydes de fer; la surface des oxydes possède des groupes hydroxyles ionisables: ces surfaces se comportent donc comme des amphotères et les métaux peuvent se complexer avec leurs formes anioniques:



1.1.5.2.4 Association des métaux avec la matière organique

L'affinité des métaux lourds pour la matière organique et pour les produits de sa dégradation est de grande importance dans le comportement des métaux toxiques en milieu aqueux. Par exemple, la matière organique dissoute est capable de (Singer, 1977):

- * complexer les métaux et augmenter leur solubilité,
- * modifier la distribution des métaux entre les formes oxydées et réduites,
- * diminuer la toxicité des métaux lourds et modifier leur biodisponibilité pour les organismes aquatiques,
- * modifier la capacité d'adsorption des métaux sur la matière en suspension ou sur les sédiments.

La matière organique en milieu aqueux est constituée par des produits biologiques et par des substances synthétiques. Welte (1969) a classé les substances organiques, selon leur comportement vis à vis de l'extraction avec différents solvants, en:

- * substances extractibles avec des solvants organiques comme le benzène, l'éther ou chloroforme: ces substances sont appelées *bitume*;
- * matière organique insoluble en solvants organiques libre de bitume ou *kérogène*;
- * substances extractibles avec des solutions aqueuses légèrement alcalines ou *acides humiques*;
- * substances qui restent après les extractions décrites ci-dessus ou *matière organique résiduelle* et
- * substances synthétiques utilisées dans l'industrie ou dans l'agriculture, exemple,

l'acide nitrilacétique utilisé dans les détergents.

Les acides humiques sont les produits les plus importants de la matière organique naturelle. Ils se trouvent dans les sols et dans les sédiments. Nissenbaum et Swaine (1976) ont trouvé 40 à 70% d'acides humiques dans la matière organique des sédiments marins. Reuter et Perdue (1977) ont observé que 60 à 80% du COD (carbone organique dissous) et COP (carbone organique particulaire) sont formés par les acides humiques.

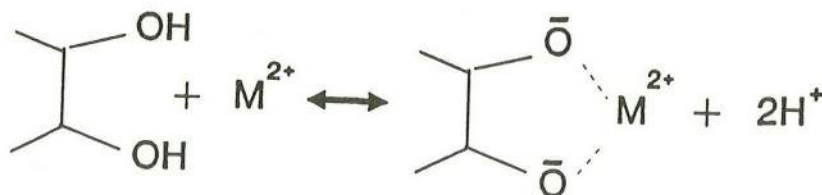
Les acides humiques sont des polymères de masse moléculaire comprise entre 700 et 2.000.000 Daltons, ces substances sont constituées par des noyaux aromatiques complexes et des groupes polysaccharides, protéiques et phénoliques.

Les acides humiques sont classés, selon leur masse moléculaire, en (Jonasson I.R., 1977):

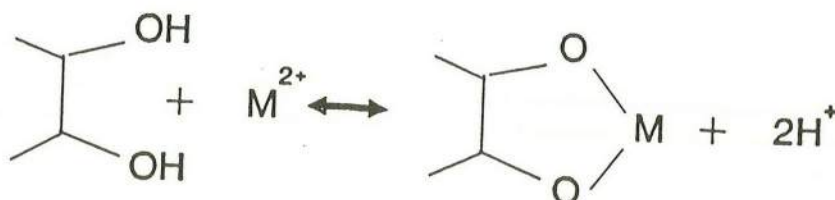
- * *humines*, substances de grande masse moléculaire, fortement polymérisés et très insolubles en solution aqueuse,
- * *acides humiques*, substances avec masse moléculaire moyenne, très polymérisés mais solubles dans l'eau en milieu basique,
- * *acides fulviques*, substances humiques les moins polymérisés, avec une grande quantités de groupes fonctionnels, ils jouent un important rôle dans le transport des métaux lourds, car ils sont solubles dans l'eau,
- * *acides organiques jaunes*, substances avec la plus basse masse moléculaire, ils sont les derniers produits de la dégradation de la matières humiques et se trouvent dans l'eau interstitielle des sédiments.

La fixation des métaux lourds par la matière organique est généralement décrite comme une adsorption, un échange d'ions ou une complexation.

Echange d'ions (liaison électrostatique):



Complexation (liaison covalente):



Rashid et King (1971) ont estimé qu'un tiers des métaux lourds est fixé par les acides humiques par le mécanisme d'échange d'ions et deux tiers par le mécanisme de complexation; les mêmes auteurs ont trouvé que les acides fulviques de masse moléculaire de 700 Daltons complexent deux à six fois plus de métaux que les acides fulviques de masse moléculaire supérieure, et que les acides humiques adsorbent trois ou quatre fois plus de métaux monovalents que de métaux trivalents. Rashid (1974) a démontré que le cuivre est adsorbé préférentiellement par la matière organique suivi par le zinc, nickel, cobalt et manganèse. Les mêmes auteurs, en faisant des essais de relargage, ont trouvé que le cuivre est le métal le plus fortement lié à la matière organique.

Saxby (1973) a suggéré deux processus principaux pour l'incorporation de métaux lourds ou de complexes métaux-matière organique aux sédiments:

- a) Réaction entre l'ion métallique ou l'ion métallique hydraté avec des ligands organiques accompagnée de la formation de substances pouvant précipiter directement ou bien être adsorbées par les constituants du sédiment comme les argiles ou les hydroxydes de fer et oxydes du manganèse;
- b) Incorporation aux sédiments de tout ou partie des organismes morts contenant des composés de coordination métal-produits biologiques.

1.1.5.3 Mobilisation des métaux à partir de sédiments

La mobilisation des métaux associés à la matière en suspension et/ou aux sédiments est un risque non seulement pour les écosystèmes aquatiques mais aussi pour la production d'eau potable. Cette remobilisation des métaux peut être le résultat de quatre types de changements physico-chimiques du milieu aqueux:

- * *l'augmentation de la concentration de sels ou force ionique*: les métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent déplacer les métaux lourds adsorbés sur les particules solides;
- * *la diminution du pH* permet la dissolution des carbonates et des hydroxydes et la désorption de métaux due à la compétition avec les ions H^+ ;
- * *le changement des conditions redox* avec la diminution de l'oxygène dissous permet la dissolution partielle ou totale des hydroxydes de fer et les oxydes de manganèse avec le relargage des métaux lourds incorporés ou adsorbés.

1.1.5.3.1 Mobilisation de métaux par l'augmentation de la force ionique

L'augmentation de la concentration de sels entraîne la croissance de la force ionique I:

$$I = 1/2 \text{Somme } C_i z_i^2$$

avec :

C_i = concentration de l'ion i
 z_i = charge de l'ion i.

Le problème de la désorption de métaux lourds dûs à l'augmentation des sels dissous est devenu très important surtout dans les sites où on utilise des sels pour la fonte de la neige et dans les zones de mélanges rivière-mer et dans les estuaires.

Feick et al. (1972) ont trouvé que le sel contenu dans les eaux de ruissellement urbain provoque des changements de solubilité des composés du mercure dans les sédiments de rivière.

Kharkar et al. (1968) ont étudié l'adsorption de cobalt, d'argent, de sélénium, de chrome et de molybdène en solution dans l'eau distillée sur quelques minéraux et la désorption des métaux ainsi adsorbés avec l'eau de mer: les métaux adsorbés sont toujours relargués par l'eau de mer par suite de leur déplacement par les ions

magnesium et sodium. Les masses relarguées ont été :

- pour le cobalt deux fois plus importantes que celle des métaux totaux dissous,
- pour l'argent et le sélénium de 10 % seulement,
- et nulles pour le chrome et le molybdène.

Patchineelam et Calmano (indiqué par Förstner et Wittmann, 1981) ont réalisé une série d'expériences de relargage: ils ont utilisé des matières en suspension du Rhin fortement polluées en métaux et de l'eau de mer artificielle et ont observé un relargage de moins de 10% de zinc, cobalt, chrome et fer.

Van der Weiden et al. (1977) ont effectué des essais de relargage en utilisant également matières en suspension du Rhin et de l'eau distillée, de l'eau de mer artificielle à pH compris entre 7,5 et 8,0: ils ont comparé la quantité mobilisée par rapport à celle libérée par une attaque à l'acide chlorhydrique 4 M. Ils trouvent que la désorption des métaux étudiés diminue selon l'ordre suivant: $Cd > Zn > Mn > Ni > Co > Cu > Cr$; le Fe et le Pb ne sont pas mobilisés.

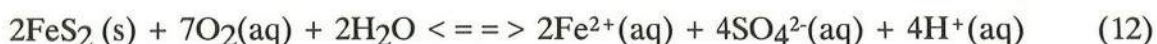
Rohatgi et Chen (1975) ont étudié la mobilisation des métaux des boues de station d'épuration (B) et des sédiments de rivière (R) à Los Angeles en Californie, dans l'eau de mer pendant 4 semaines: ils ont obtenu les pourcentages de mobilisation suivants: Zn 38 (B) et 60 (R); Pb 58 (B) et 17% (R); Cu 69 % (B) et 66% (R); dans le cas du Cd 93% de relargage été observé dans les boues.

1.1.5.3.2 Mobilisation de métaux par la diminution du pH

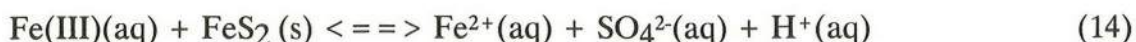
L'acidité des eaux de surface peut causer de sérieux problèmes tels que : l'augmentation de la toxicité de l'eau potable, la perturbation de la croissance et reproduction des organismes aquatiques, l'augmentation du relargage des nutriments des sols avec la réduction de leur fertilité, l'augmentation de la biodisponibilité et la toxicité des métaux vis-à-vis des plantes (Lucas et Davis 1961).

Une des principales source de l'acidité des eaux des surfaces est constituée par les écoulements des mines. Les sulfures métalliques, comme la pyrite (FeS_2), sont oxydés par l'oxygène dissous de l'eau ou par certaines bactéries avec la production de protons, Singer et Stumm (1970) ont proposé le mécanisme suivant:

a. Initiation de la réaction:



b. Propagation :



Les pluies acides sont également source de l'acidification des eaux des surface, surtout celles pauvres en bicarbonates. Le pH des lacs situés dans des régions soumises à fortes précipitations acides est généralement inférieur à 5,5 avec le sulfate, SO_4^{2-} , comme ion principal; dans les lacs similaires situés dans des zones où il n'y a pas de pluies acides le pH est normalement supérieur à 5,5 [Davies et al., 1977, (cité par Förstner, 1981)]. Wright et Gjessing (1976) ont publié les valeurs de pH des lacs dans l'état de New York depuis 1930 jusqu'à 1975: en 1930, le pH de la plupart de 360 lacs était compris entre 6 et 7,5, alors qu'en 1975, le pH de la plupart de 216 de ces lacs était inférieur à 5.

Galloway et al. (1976) ont comparé la teneur de Fe, Al, Mn et Zn dans l'eau de deux lacs de pH égal à 4,7 et 6,7 (lac normal): les concentrations de ces métaux dissous étaient dix fois plus importantes dans le lac acide que dans le lac normal; la distribution des métaux dans des carottes du fond des lacs a révélé que dans le sédiment du lac

normal la concentration des métaux est constante, alors que dans le lac acide les mêmes métaux dans les dix premiers centimètres ont été épuisés; dans le reste des carottes la concentration des métaux étaient semblables dans les deux lacs. Beamish (1976) au Canada a trouvé de fortes concentrations de métaux dans l'eau d'un lac acide: Zn 122 ppb, Cu 1.120 ppb, Pb 22 ppb et Cd 5 ppb; par contre dans un lac normal il relève des concentrations bien plus faibles: Zn < 3ppb, Cu 2 ppb, Pb < 1 ppb et Cd < 1 ppb.

1.1.5.3.3 Mobilisation de métaux par la variation du potentiel redox (Eh)

Le potentiel redox est une mesure des conditions d'aération des milieux aqueux. Un potentiel redox positif (par rapport à l'électrode normale à hydrogène ENH) signifie de bonnes conditions d'aération avec une concentration importante d'oxygène dissous (milieu aérobie); par contre un potentiel redox négatif est observé lors d'une diminution de l'oxygène dissous (milieu anoxiques).

La diminution de l'oxygène dissous peut être provoquée par la dégradation de la matière organique, surtout dans les conditions d'eutrophisation, c'est à dire, de croissance anormalement élevée des plantes grâce à la présence de nitrates et phosphates qui favorisent ce développement. La diminution de l'oxygène dissous peut avoir un effet sur les organismes aquatiques comme les poissons, mais aussi sur la mobilisation des métaux. Comme nous l'avons indiqué les hydroxydes et oxydes de fer et de manganèse adsorbent une quantité importante des métaux lourds, mais ces substrats sont susceptibles de se dissoudre avec la variation des conditions d'oxygénation et d'entraîner la libération des métaux associés. Les oxydes de manganèse précipitent à la surface des sédiments seulement à potentiel redox très positif, c'est à dire dans des bonnes conditions d'aération, mais se dissolvent en Mn^{++} lorsque le potentiel redox devient très négatif. Les hydroxydes ferriques (Fe III), se dissolvent plus facilement que les oxydes de manganèse.

Tessenow et Baynes (1975) ont étudié la redistribution du fer et du manganèse dans les sédiments frais et ont suivi la concentration de ces métaux dans l'eau interstitielle et dans le sédiment, le potentiel redox (Eh) et le pH. Ils ont observé qu'à 20 cm de profondeur Eh passait de 0,5 à 0 V/ENH avec une augmentation de Fe et Mn dans l'eau interstitielle, dans les couches plus profondes et une diminution de ces métaux dans les sédiments. Edgington et Callender (1970) ont observé la dissolution des nodules de fer et manganèse avec la libération d'arsenic.

Yousef et al. (1990) ont fait des essais de relargage par les sédiments de bassin de retenue routier; ils ont soumis les sédiments à des variations de Eh de - 100 à 500 mV à pH 5 et mesuré par rapport aux métaux totaux les pourcentages de relargage suivants: Pb 1,2, Zn 2 et Cd 15%; par contre, pour le Cu ils ont observé 0,5% d'absorption.

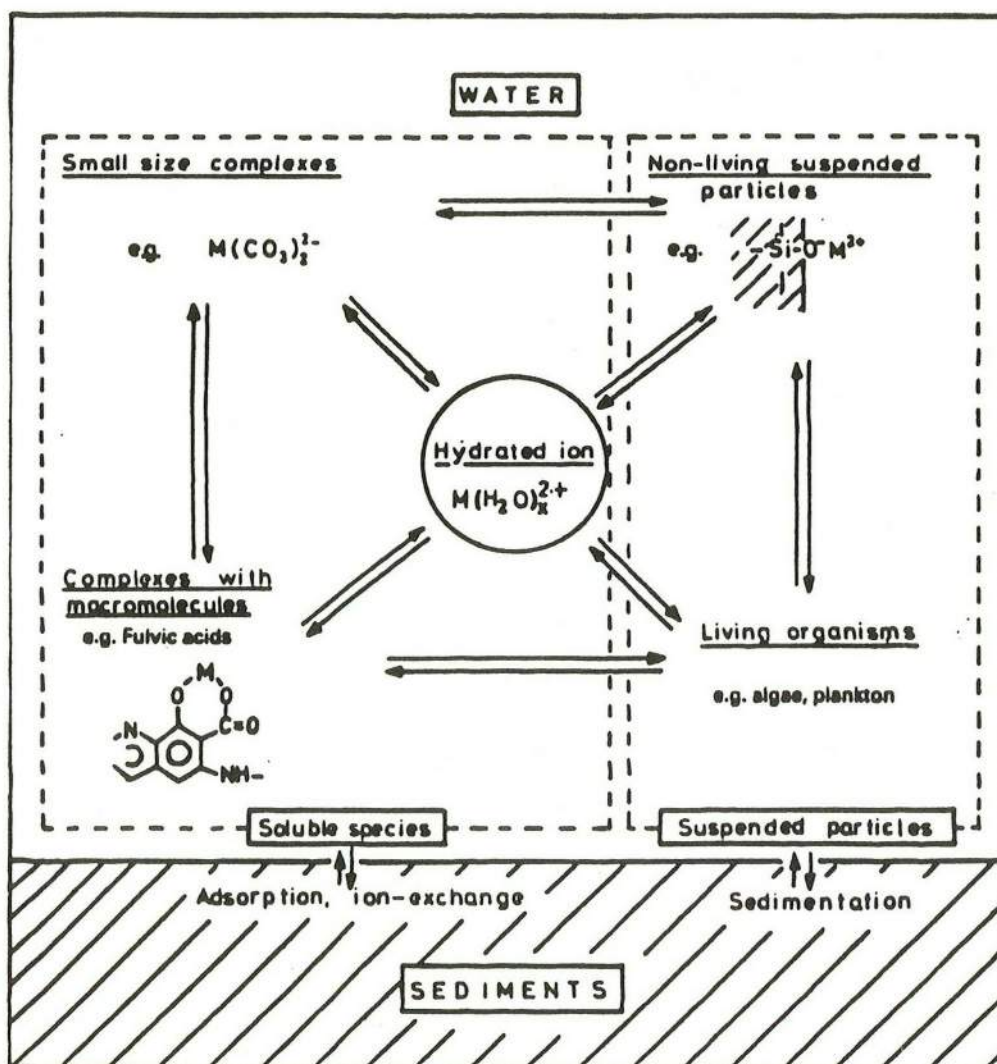
Lorsque les sédiments anoxiques sont mis en contact avec l'oxygène, ils peuvent relarguer des métaux du fait de l'oxydation du sédiment, en particulier de la matière organique et des sulfures. Sly (1974) a observé le relargage de Mn et Fe dans les opérations de dragage dans les grands lacs du Canada. Faucon (1987) a observé l'augmentation des métaux dissous lors de l'oxydation des sédiments portuaires pendant 21 jours Pb (1%), Cd (32%) et Zn (8%): il a estimé que cette libération était liée à l'oxydation de la matière organique et des sulfures.

1.2 METHODES DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX LOURDS EN MILIEUX AQUEUX

1.2.1 Espèces chimiques métalliques en milieux aqueux

Les ions métalliques se trouvent en milieu aqueux sous diverses formes: libres, complexés avec des ligands simples organiques ou minéraux inorganiques, complexés avec des ligands macromoléculaires ou colloïdaux, adsorbés ou incorporés aux particules en suspension organiques ou inorganiques et adsorbés ou assimilés par les organismes. La figure 1.1 montre les relations entre ces différentes formes.

Figure 1.1 Réactions entre les différentes formes des métaux (M) en milieu aqueux (Buffle, 1986)



Les formes chimiques prises par les métaux sont importantes non seulement pour comprendre leurs toxicité et biodisponibilité, mais aussi, pour conceptualiser et évaluer les types de traitement des eaux. Leur importance a été clairement démontrée dans les traitements basés sur la coagulation, floculation ou adsorption utilisées, par exemple, pour éliminer les phosphates, fluorures ou la matière organique.

D'autre part, les procédés utilisés pour le traitement des pollutions métalliques présentent généralement des rendements médiocres: par exemple, Azcue et al. (1988) a montré que dans la fabrication de l'eau potable (coagulation/floculation, sédimentation, filtration rapide sur sable, chloration) les rendements atteignent 51% pour le Pb, 40% pour le Zn, 56 % pour le Cu et 44 % pour le Cd; des résultats similaires ont été obtenus par Pereira-Ramos (1988) pour le traitement des eaux usées (58% pour le Pb, 43% pour le Cu, 52 % pour Cr).

La compréhension de l'assimilation des métaux par les organismes est un autre exemple du besoin de connaître la nature des espèces chimiques métalliques. Par exemple, l'étain diminue la croissance des algues à différents degrés selon le type de forme chimique qu'il présente. Les alkyls-étain sont des complexes qui se décomposent lentement par rapport à la vitesse de bioaccumulation, ce qui permet d'évaluer le rôle de chaque complexe; néanmoins, dans le milieu aqueux, il existe des complexes très labiles qui se décomposent rapidement.

La toxicité d'un métal est principalement contrôlée par les teneurs en formes libres ou complexes labiles (Sunda et Gillespie, 1979). La toxicité du cuivre dans les eaux de rivière contenant différentes concentrations de matière organique a été étudiée en mesurant la bioaccumulation du glucose. Une même concentration de Cu(II) total a montré différents niveaux de toxicité selon le type d'échantillon, c'est à dire, de la nature et de la concentration des complexes formés; cependant, quand le degré d'assimilation était exprimé en fonction de la concentration de Cu^{++} libre, la toxicité était indépendante du type d'échantillon.

Le terme **spéciation** est synonyme de distribution des espèces chimiques d'un élément, c'est à dire, sa distribution entre les différentes espèces chimiques y compris celles contenant des complexes dissous et des complexes avec particules. Cette définition est devenue confuse parce que ce terme est utilisé pour désigner non seulement la distribution entre ces diverses formes chimiques, mais aussi, l'ensemble des opérations analytiques qui permettent leur détermination (de la même manière que "extraction" dénote un procédé physique et une opération de séparation analytique): dans la suite de ce texte le terme spéciation est utilisé dans le sens analytique.

L'approche analytique nécessite des méthodes pour déterminer la concentration des métaux totaux et des méthodes sélectives qui permettent de mesurer la concentration et certaines propriétés chimiques ou physiques des espèces. La sélectivité de ces méthodes est fréquemment dépendante de facteurs cinétiques, et on a besoin de définir les **complexes** cinétiquement **inertes** et **labiles**.

Les complexes **inertes** sont ceux qui peuvent être séparés de leur milieu sans produire aucune modification autre que quantitative : si ces complexes participent à d'autres réactions dans le milieu étudié, la demi-vie de ces réactions doit être longue par rapport au temps de séparation et détermination analytique. C'est par exemple le cas des métaux adsorbés sur les solides ou incorporés dans les organismes: ces formes peuvent être séparés du milieu aquatique sans modifier sensiblement la quantité de métaux adsorbés ou assimilés. Dans certains cas, il existe des complexes inertes qui peuvent être isolés d'autres espèces du métal: par exemple les dérivés alkyls du Pb, Sn, As peuvent être séparés par chromatographie en phase gazeuse.

Pour la plupart des complexes la sélectivité des méthodes de séparation n'est pas suffisante pour permettre l'isolement d'une espèce et, dans ce cas, on effectue un fractionnement en groupes de complexes homologues, complexes qui ne sont pas tous identiques mais qui possèdent des propriétés similaires. Les critères de fractionnement utilisés sont définis d'une façon opérationnelle, par exemple par la facilité avec laquelle les complexes sont :

- décomposés soit par les acides ou réactifs oxydants, soit par réduction électrochimique,
- retenus par une membrane filtrante,
- ou bien adsorbés sur résines complexantes.

Les complexes **labiles** devraient être idéalement séparés sans modifier le milieu original ou sans perturber les équilibres auxquels ils participent. Pratiquement, il existe très peu de méthodes suffisamment sensibles et sélectives pour atteindre cet objectif. De plus, la plupart de ces méthodes sont appliquées à la détermination des métaux libres et seulement à un nombre limité de métaux: électrodes spécifiques ioniques et polarographie impulsionnelle directe ou à redissolution anodique.

1.2.2 Spéciation et toxicité

L'objectif primordial de la détermination des espèces métalliques vis-à-vis de l'environnement est d'identifier les espèces qui sont à l'origine des effets nocifs pour la vie aquatique, à partir de mesures de biodisponibilité et de toxicité. La toxicité se produit quand un organisme est incapable de faire face à une augmentation de la concentration de métal en l'utilisant directement, en le stockant ou en le secrétant.

La toxicité est fréquemment définie par les effets aigus et les concentrations maximales admissibles ne tiennent pas compte des effets chroniques.

L'interaction des métaux avec les compartiments intracellulaires est fortement dépendante des formes chimiques des métaux. Certaines espèces peuvent être capables de se lier avec des protéines extracellulaires et avec d'autres molécules biologiques ou bien de s'adsorber sur la paroi cellulaire ou encore se diffuser à travers la membrane cellulaire. A l'intérieur des cellules, les métaux peuvent s'assimiler ou perturber les réactions enzymatiques ou exercer d'autres effets toxiques. Ces effets sont très importants pour les petits organismes comme les algues et le plancton.

La connaissance de la concentration totale d'un métal est souvent insuffisante pour évaluer tant sa toxicité que ses possibilités de transfert dans le milieu aquatique. Elle ne permet pas non plus de prévoir les effets des différentes filières de traitement sur ce métal.

Les études toxicologiques ont montré que l'action d'un toxique sur le milieu dépend (Luoma, 1983; Florence et al, 1983; Winner, 1985; Klerks et Weis, 1987) :

- * de l'âge, de la taille et de la surface spécifique des organismes, de leur état physiologique, de la structure de la population, ,
- * de la présence d'autres métaux ou de cations majeurs,
- * de la température, du temps d'exposition,
- * et principalement des *formes physico-chimiques* sous lesquelles ils s'y trouve.

Dans les eaux de surface, les métaux lourds, au niveau des traces, sont présents sans différentes formes physico-chimiques. Ils peuvent être dissous ou particuliers (associés aux solides). Florence (1982) a proposé de prendre en considération, pour les métaux lourds dans le milieu aquatique les formes physico-chimiques suivantes :

- * métaux particuliers, ce sont les formes retenues par un filtre de 0,45 μm (ex.: métaux liés aux sédiments),
- * ions libres hydratés (ex.: $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$),
- * complexes inorganiques simples (ex.: $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$),
- * complexes organiques simples (ex.: Cu^{2+} -glycinate),
- * complexes inorganiques stables (ex.: PbS , ZnCO_3),
- * complexes organiques stables (ex.: Cu^{2+} -fulvate),
- * absorbés sur colloïdes inorganiques (ex.: Cu^{2+} - Fe_2O_3),
- * adsorbés sur colloïdes organique-inorganique (ex.: Cu^{2+} -acide humique/ Fe_2O_3).

La variation des formes chimiques sous lesquelles se trouvent les métaux à l'état de traces peut changer leur biodisponibilité ou toxicité; par exemple la cobalamine (vitamine B12) est la seule forme assimilable du cobalt et les complexes chrome-aminoacides sont les espèces assimilables du chrome (Sterrit et Lester, 1980, cité par Florence, 1982). L'assimilation du fer par les algues vertes est précédée de la formation des complexes du Fe avec les exsudats des algues nommés siderochromes (Murphy et al, 1976, cité par Luoma, 1983).

Trois formes de transport des métaux à travers la membrane cellulaire sont reconnues : la diffusion passive, le transport impliquant des interactions avec des composants de la membrane et le transport actif dérivé du gradient de potentiel à travers la membrane. Certains espèces peuvent se diffuser passivement à travers la membrane. Le degré de diffusion est fonction de la taille moléculaire des espèces métalliques, ainsi, les colloïdes sont virtuellement exclus, par contre, les ions libres se diffusent rapidement.

Les ions métalliques libres hydratés semblent être les formes chimiques les plus toxiques (ex.: hydroxycomplexes de cuivre, Florence et Batley, 1980). La toxicité des métaux dépend en effet de la réactivité de chaque espèce chimique avec la membrane cellulaire des organismes et les ions bivalents sont les formes les plus favorisées (ex.: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, CuCl^+ , $\text{Cu}(\text{OH})^+$).

La pénétration des métaux dans la membrane cellulaire dépend de la solubilité des espèces métalliques dans les lipides: pour cette raison les espèces organométalliques neutres, par exemple, les dérivés alkyl du plomb, du mercure et de l'étain sont spécialement dangereux (Sterrit et Lester, 1980).

La variation de l'état d'oxydation des métaux modifie leurs biodisponibilité ou toxicité: par exemple, Cr(III) est un élément essentiel mais le Cr(VI) est très toxique, As(III) est beaucoup plus toxique que As(V) (Florence et Batley, 1980).

Les ligands (donneurs d'électrons) organiques des eaux naturelles peuvent diminuer la toxicité des métaux par formation de complexes. Ces ligands comprennent les acides humiques, fulviques et tanniques. Ces acides sont polymères avec des fonctions acides, phénoliques et aminés. Un pH neutre favorise la formation de ces complexes et une diminution de la toxicité, c'est par exemple le cas du Pb et du Cu.

Les conditions physico-chimiques du milieu peuvent modifier la toxicité des métaux lourds, par exemple, une augmentation de la salinité des eaux produit une diminution de la toxicité du cadmium dû à la formation des chlorocomplexes et à la diminution de la concentration du cadmium libre (Sunda et al., 1978).

Les complexes métalliques stables sont généralement considérés comme non toxiques. Néanmoins Guy et Kean (1980) ont découvert que les complexes du cuivre avec l'acide citrique, le TRIS et l'éthylènediamine sont toxiques pour l'algue *Selenastrum capricornutum*.

Il s'avère donc nécessaire de préciser la forme chimique des polluants susceptibles de contaminer le milieu aquatique. En outre ceci permet aux traiteurs d'eau de mieux définir les moyens à mettre en oeuvre pour éliminer cette pollution

métallique.

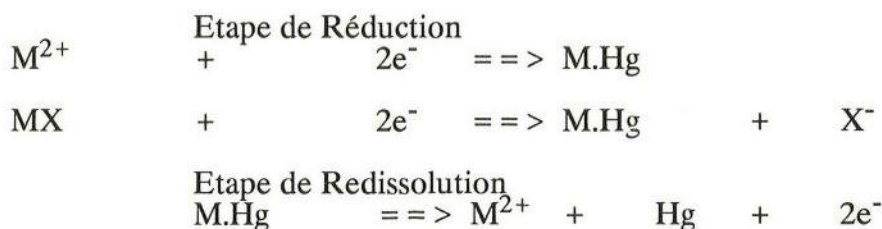
1.2.3 Spéciation chimique des métaux dissous

Comme nous l'avons rappelé ci-dessus, les métaux dissous sont définis, par convention, comme les métaux qui traversent un filtre de porosité de 0,45 μm .

Morrison et al. (1989) ont proposé deux approches pour étudier la toxicité des métaux dissous: utiliser les méthodes empiriques ou les méthodes de simulation du comportement de la membrane cellulaire.

1.2.3.1 Méthodes empiriques

Cette approche de l'évaluation de la toxicité des métaux par la détermination de la fraction toxique ou potentiellement toxique utilise des techniques analytiques telles que la voltamétrie à redissolution anodique et la fixation sur résines complexantes. La voltamétrie à redissolution anodique (Anodique Stripping Voltammetry, ASV) est la technique la plus fréquemment utilisée pour les analyses de spéciation. Cette technique mesure la concentration des métaux ioniques libres et des métaux provenant de la dissociation des complexes ou de colloïdes, préalablement déposés sur une électrode de mercure. On appelle les **labiles** les métaux qui peuvent être ainsi réduits et déposés sur une électrode de mercure.



La décomposition des complexes dépend de la valeur de la constante de dissociation du complexe. Les métaux labiles sont définis par un ensemble de conditions expérimentales, et incluent les métaux ioniques et les complexes faibles. Astruc et al. (1981) ont proposé de remplacer le concept de "labilité" par des gammes de valeurs de constantes d'équilibre. Lorsqu'une différence de concentration entre les métaux totaux et les métaux labiles (fraction toxiques) apparaît, elle représente la fraction **métaux inertes ou stables**. Cette fraction des métaux est considérée comme peu ou non toxique. La "labilité" des métaux dépend des conditions d'analyse électrochimique, par exemple, le complexe de cuivre avec l'acide trinitrilacétique (NTA) est très labile, cependant des mesures de biotest ont démontré que ce complexe est non toxique. Le tableau 1.13 montre quelques exemples des espèces métalliques labiles et toxiques (Florence, 1986)

Tableau 1.13 Toxicité et labilité électrochimique de quelques espèces métalliques en milieu aqueux* (d'après Florence, 1986).

| Espèce | Toxicité | Degré de labilité |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| As (III) | élevée | labile |
| As (V) | basse | inerte |
| Cr (II) | basse | inerte |
| Cr (VI) | élevée | labile |
| Cu ²⁺ | élevée | labile |
| CuCl ₂ | élevée | labile |
| CuCO ₃ | basse | inerte |
| Cu-NTA | basse | quasi-labile |
| Cu-fulvate | basse | inerte |
| Cu/AH/Fe ₂ O ₃ | moyenne | quasi-labile |

* toxicité évaluée avec des diatomées marines. AH: Acide humique

L'utilisation de résines échangeuses d'ions ou résines chélatantes fournit une autre méthode pour la détermination de la fraction labile des métaux toxiques. La résine chélatante Chelex-100 a été très utilisée; cette résine possède des groupes iminodiacétates très sensibles aux métaux: la fixation des métaux est reliée à la capacité de complexation des atomes d'oxygène et d'azote des groupes iminodiacétates. Cette résine fixe donc les ions libres. D'autre part, la constante de complexation des groupes iminodiacétates est telle ($\log K = 13$ pour Cu^{++}) qu'elle entraîne une dissociation des complexes métalliques faibles.

L'échelle du temps de labilité des métaux par la résine Chélex-100 est de quelques heures comparée à la ASV où le temps de contact avec la surface de l'électrode est seulement de quelques secondes.

Deux techniques expérimentales ont été testées pour effectuer la détermination de la fraction labile en utilisant la résine Chélex-100:

- Fixation en colonne: l'échantillon est percolé à travers une colonne de résine avec un débit compris entre 1 et 2 ml/min; un des problèmes de cette méthode est le blocage de la colonne dû au gonflement de la résine;
- Fixation en pot: dans cette technique, le temps de contact entre les métaux et la résine est plus long, de 16 à 24h; cette méthode a démontré son utilité pour la quantification des métaux associés aux colloïdes: ces substances sont cinétiquement non labiles pendant la durée de cette l'expérience en pot; la résine Chelex-100 est fournie sous forme sodique, mais, pour maintenir stable le pH durant la fixation des métaux la forme calcique est généralement préférée.

Malgré les problèmes d'interprétation des résultats en terme de niveau de toxicité des métaux, l'utilisation de la résine Chelex-100 est une technique très souple qui permet la détermination des métaux labiles dans une gamme de pH très large; en plus, cette technique est assez rapide, simple, peu onéreuse et, en prenant des précautions, les risques de contamination sont faibles.

1.2.3.2 Simulation du comportement de la membrane cellulaire

Cette approche propose d'utiliser des membranes synthétiques et de mesurer les espèces métalliques qui peuvent les traverser. Une approche expérimentale de ce type emploie des membranes à dialyse pour modéliser une membrane biologique et séparer les espèces qui la traversent. Morrison et al. (1987) ont combiné la dialyse avec la résine chélatante pour créer un gradient de diffusion: cependant, des mesures faites sur les algues ont montré des diffusions plus faibles que celles mesurées par dialyse.

Une autre méthode consiste à utiliser des films de lipides. Cette méthode sert à observer la diffusion des espèces organométalliques: cependant, cette technique ne permet pas de mesurer les métaux transportés par les protéines qui sont des médiateurs importants pour le transport à travers la membrane cellulaire.

Une dernière approche proposée par Morrison, Florence et Batley (1989) est de faire des mesures *in vivo*, c'est à dire, implanter des électrodes (platine, graphite) dans les organismes et suivre la diffusion des métaux électroactifs.

1.2.3.3 Protocoles de spéciation des métaux dissous

De nombreux schémas de spéciation des métaux dissous ont été décrits dans des publications. Nous décrivons les principaux protocoles dans l'annexe A. Le Tableau 1.14 présente une synthèse de ces protocoles

Tableau 1.14 Schémas de spéciation des métaux dissous

| Fractions dissoutes | | | |
|--------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Référence | Nombre | Méthode analytique | nom des fractions |
| Florence et Batley, 1977 | 4 | * polarographie * rétention sur résine * non retenu sur résine et libéré par irradiation * non retenu par résine et non libéré par irradiation | libre labile non labile organique non labile inorganique |
| Figure et McDuffie, 1979 | 4 | * polarographie * rétention sur colonne de résine * rétention sur résine en pot * minéralisation | libre relativement labile légèrement labile inerte |
| Lecomte, 1981 | 4 | * polarographie * polarographie en HNO ₃ 1% * rétention sur colonne de résine IRA 400 * rétention sur colonne de résine IRN 77 | libre facilement libérable non anionique non cationique |
| Morrison et Revitt, 1987 | 3 | * polarographie * rétention sur résine en pot * minéralisation | électroactive labile inerte |

1.2.4 Spéciation des métaux lourds associés aux sédiments

Les métaux liés aux sédiments sont non toxiques, mais il est probable que, lors de l'ingestion de ces particules par les poissons, les métaux soient désorbés par les fluides gastriques. D'autre part les métaux liés aux sédiments peuvent être relargués et passer en solution sous certaines modifications de conditions physico-chimiques du milieu comme la force ionique, le pH, le potentiel redox.

1.2.4.1 Protocoles de spéciation des métaux particuliers

Les problèmes liés aux sciences des sols ont permis de développer les premiers procédés pour déterminer la capacité d'adsorption et de relargage des minéraux ou de substances organiques par les sols. Dans le domaine de la sédimentologie, l'intérêt était centré sur la différenciation entre la teneur des métaux dans la fraction détritique et non détritique des roches. Chester et Hugues en 1967 ont introduit la combinaison de plusieurs réactifs pour l'extraction des métaux dans les sédiments pélagiques. Ils ont extrait les métaux : adsorbés sur les surfaces des minéraux, des nodules de fer et de

manganèse et des carbonates.

Depuis Chester et Hugues plusieurs schémas de spéciation des métaux particuliers ou associés aux sédiments ont été proposés. Nous décrivons les plus importants dans l'annexe B. Le Tableau 1.15 présente une synthèse de ces schémas.

Tableau 1.15 Schémas de spéciation séquentielle de métaux particuliers

| Fractions particulières | | | |
|-------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Référence | Nombre | Réactifs ou opération | Nom des fractions |
| Engler, 1974 | 6 | centrifugation $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ HF/HNO_3 | eau interstitielle échangeable facilement réductible organique modérément réductible résiduelle |
| Tessier, 1979 | 5 | MgCl_2 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (pH 5) $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ HF/HClO_4 | échangeable liée aux carbonates liée aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse liée à la matière organique résiduelle |
| Salomons, 1980 | 6 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ échangeur cationique acide $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{DTPA}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ différence avec métaux totaux | échangeable carbonatée facilement réductible réductible organique faiblement liée organique insoluble résiduelle résistante |
| Meguelliati, 1982 | 5 | BaCl_2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (pH 5) $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ HF/HClO_4 | échangeable organique liée aux carbonates réductible résiduelle |
| Welté, 1983 | 6 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ eau régale | échangeable liée aux carbonates liée aux oxydes et hydroxydes du fer et du manganèse organique et sulfures modérément réductible résiduelle |
| Morrison, 1987 | 3 | MgCl_2 $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ | échangeable liée aux carbonates et aux oxydes et hydroxydes du fer et manganèse organique |

1.2.5 Commentaires sur les schémas de spéciation

La plupart des protocoles séparent les métaux dissous des particuliers par filtration à 0,45 μm .

Ces schémas de spéciation dissous sont basés sur la stabilité des complexes dissous formés entre les métaux et les ligands du milieu aqueux. Ces méthodes comportent plusieurs étapes de séparation et analyse pour essayer de déterminer les fractions métalliques selon la stabilité des complexes, en général deux méthodes

analytiques sont utilisées pour faire cette différenciation:

- a) Dosage direct par polarographie à redissolution anodique, à pH entre 4 et 6 ou au pH naturel de l'échantillon,
- b) Séparation par rétention sur résine Chélex en pot et/ou en colonne.

Le première méthode permet de déterminer les cations métalliques plus ou moins "libres" et les complexes très labiles. La fraction retenue par la résine Chélex comprend des métaux "libres" et des complexes de différentes stabilités. La fraction des métaux retenue par la résine est considérée comme "relativement labile", si la rétention se fait en colonne, et "légèrement labile" si elle se fait en pot. La fraction stable est la fraction non retenue par la résine Chélex.

Nous avons adopté un schéma de **spéciation de métaux dissous** comportant trois fractions:

- Fraction des métaux "libres" ou fraction électrochimiquement active, déterminée par polarographie à redissolution anodique;
- Fraction "labile", déterminée par différence entre les métaux mesurés par spectroscopie d'absorption atomique, et la fraction non retenue par la résine Chélex-100,
- Fraction stable, la fraction non retenue par la résine Chélex-100.

En ce qui concerne la **spéciation des métaux particuliers**, nous observons que tous les schémas de spéciation des métaux particuliers sont de type séquentiel en utilisant des réactifs de plus en plus forts. Néanmoins des essais ont été effectués en utilisant des extractions en parallèle et on effectue des extractions individuelles en procédant de la façon suivante :

- on prend un échantillon,
 - on ajoute le premier réactif,
 - on effectue la première extraction;
- puis on prend un deuxième échantillon :
- on ajoute le deuxième réactif,
 - on extrait les métaux, par soustraction de la première fraction on obtient la seconde, et ainsi de suite.

Gupta et al. (1990) ont testé les méthodes de spéciation séquentielle et parallèle sur des échantillons de boues de station d'épuration et ils n'ont pas trouvé grande différence entre les résultats obtenus.

Il existe une nomenclature pour désigner les différentes fractions extraites, nomenclature qui est liée au type de réaction utilisé pour réaliser l'extraction, par exemple fraction échangeable, fraction réductible, fraction oxydable. Ce nom peut également être lié aux caractéristiques de la phase attaquée: par exemple fraction liée aux carbonates, fraction liée aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse, fraction liée à la matière organique.

On observe aussi une très grande variabilité dans le nombre de fractions extraites, ils vont de trois (Morrison) à sept (Förstner, Welté).

Il existe aussi des différences entre les réactifs d'extraction utilisés. Pour la **fraction échangeable**, on utilise des chlorures alcalino-terreux (Mg, Ca, Ba) ou de l'acétate d'ammonium (NH_4Ac). L'utilisation des chlorures pose des problèmes pour l'interprétation des résultats et pour les dosages par spectroscopie d'adsorption atomique en four (SAAF), technique largement utilisée dans les études de spéciation. Au niveau de l'interprétation des résultats l'utilisation des chlorures produit la formation de complexes qui peuvent influencer les équilibres d'échange ionique. Salomons et al. (1980) ont comparé du NH_4Ac et du MgCl_2 pour déterminer la fraction échangeable des échantillons de rivière. Ils ont trouvé plus de Ni et de Mn avec le

$MgCl_2$ probablement à cause de la formation de complexes. En ce qui concerne les analyses par SAAF on observe un bruit de fond très important qui rend les résultats imprécis (Mulliss, 1991). D'autre part l'acétate d'ammonium peut former des complexes avec le calcium et dissoudre le carbonate en libérant des quantités importantes de métaux (Meguellati, 1982). En prenant en considération les défauts de chaque réactif, nous avons conservé l'acétate d'ammonium comme réactif d'extraction pour cette fraction.

Pour la *fraction liée aux carbonates* on utilise de l'acide acétique 1M (Welté) ou le mélange d'acétate de sodium-acide acétique à pH 5, le deuxième réactif maintenant le pH acide pendant toute l'extraction. Il est important de remarquer que le terme lié aux carbonates n'est pas du tout adéquat, bien que un pH acide, de 5 par exemple, dissout les carbonates. Il est également possible de dissoudre les hydroxydes, les oxydes insolubles à pH neutre, et d'autres substances sensibles au pH: il serait donc plus exact d'appeler cette **fraction acido-soluble**, c'est à dire la fraction des métaux libérés à pH acide. Pour notre schéma de spéciation, nous avons utilisé le tampon acétate à pH 5.

La *fraction liée aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse* plutôt **fraction réductible** est extraite avec un agent réducteur et un autre réactif qui permet de maintenir en solution les métaux libérés. Les réactifs les plus utilisés sont l'hydroxylamine (NH_2OH)-acide acétique, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$)-citrate de sodium, l'oxalate d'ammonium-acide oxalique. Le dithionite et l'oxalate présentent des problèmes de pureté, et de plus le dithionite forme des sulfures qui risquent de précipiter les métaux (Tessier, 1979). D'autre part, certains auteurs font la différence entre la fraction facilement réductible avec les réactifs $NH_2OH-HCl-HNO_3$, (cette fraction détruit les oxydes et hydroxydes dit amorphes) et modérément réductible extraite avec $Na_2S_2O_4$, (cette fraction détruit les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse plus cristallins). Nous avons retenu comme réactifs d'extraction de cette fraction l'hydroxylamine.

La *fraction organique* ou **fraction oxydable** est la fraction des métaux libérés lors de l'oxydation du sédiment. Cette fraction est obtenue par action de l'eau oxygéné dans l'acide nitrique suivie d'une extraction par l'acétate d'ammonium. De nombreux chercheurs utilisent cette méthode, à l'exception de Morrison et Revitt qui préfèrent le mélange HNO_3-HClO_4 ; ce mélange risque pourtant d'attaquer la fraction résiduelle: en effet ces auteurs utilisent ce mélange pour la détermination des métaux totaux. Nous avons adopté comme réactif pour la détermination de cette fraction l'eau oxygénée.

La **fraction résiduelle** ou résistante est la fraction des métaux qui reste après les attaques antérieures. Pour la détermination de cette fraction on utilise: l'acide nitrique concentré, l'eau régale, les mélanges $HF-HNO_3$, $HClO_4-HNO_3$, $HF-HClO_4$, la calcination suivie par la digestion avec $HF-HNO_3$. En général on utilise la même méthode que pour déterminer les métaux totaux. Nous avons retenu la méthode de calcination pour notre étude

Les schémas de spéciation des métaux particuliers que nous avons retenus comportent donc cinq fractions : fraction échangeable, fraction acido-soluble, fraction réductible, fraction oxydable et la fraction résiduelle. La figure 1.2 montre le diagramme de spéciation adopté. Ce schéma nous servira pour évaluer la mobilité des métaux particuliers lors de la modification des différents paramètres physico-chimiques comme la force ionique, le pH, le potentiel redox (réduction et oxydation).

1.2.6 Conclusions

Les eaux pluviales sont un moyen de transport des métaux toxiques du cycle hydrologique. Pendant un événement pluvial, les eaux véhiculent les métaux et autres pollutions atmosphériques, lors du ruissellement sur les surfaces imperméabilisées elles continuent à se charger en métaux, et dans les réseaux d'assainissement, ces eaux remettent en suspension les solides déposés dans les collecteurs, et finalement elle se

rejetent dans le milieu naturel (lacs ou rivières). Dans le milieu récepteur les solides continuent leurs trajets vers les estuaires et les océans.

Les eaux météoriques en milieu urbains se caractérisent par leur l'acidité, le pH de ces eaux variant entre 3 et 4. La concentration en métaux est relativement faible, mais, pour certains métaux comme le cuivre et le cadmium, dans les eaux de ruissellement, ils proviennent essentiellement de ces eaux météoriques.

Lors de leur ruissellement sur les surfaces imperméabilisées, les eaux continuent à se charger de métaux. Le ruissellement sur les trottoirs, rues, chaussées sont les principales sources des matières en suspension et des métaux, spécifiquement le plomb, le zinc. Le ruissellement sur les toits métalliques sont une source très importante de métaux. L'acidité de la pluie favorise la dissolution des surfaces libérant des métaux et augmentant les charges métalliques.

Les bassins de retenue (en eau ou sec) sont des ouvrages qui forment partie du système d'assainissement. Ils ont été construits pour écrêter le débit de pointe lors de la surcharge du réseau par les eaux pluviales et éviter les inondations. Ces bassins servent à stocker l'eau de pluie pendant un certain temps, et après la crue ils se vident à débit contrôlé vers le réseau. Pendant le stockage une grande partie des solides contenus dans l'eau décantent en polluant les sédiments des bassins en eau. Très peu de renseignements existent sur le devenir des métaux dans les sédiments de ces ouvrages.

Dans les avaloirs les eaux de ruissellement se mélangent avec les eaux stagnantes, les solides déposés dans ces ouvrages et avec les dépôts des collecteurs des réseaux d'assainissement. On ne trouve que très peu d'informations sur les teneurs en métaux de ces dépôts, et sur leur influence et dynamique quant à la qualité de l'eau en réseau.

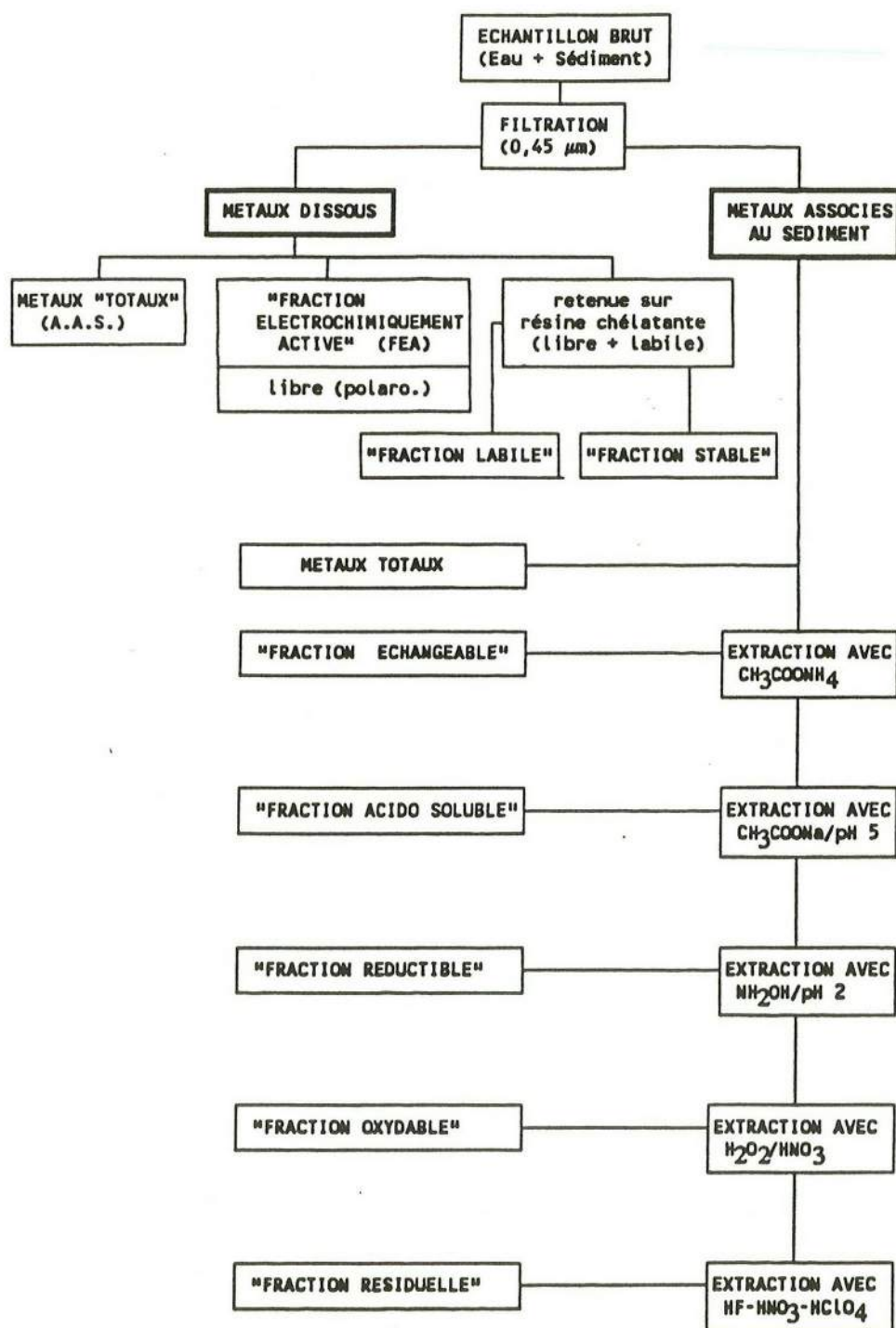
Les impacts des eaux pluviales ne sont pas bien connus. Lors de gros orages, on a observé des mortalités importantes de poissons. Les fabricants d'eau potable constatent la dégradation de la qualité de l'eau de rivière, et les rares mesures de biotest ont démontré la bioaccumulation de métaux, notamment de zinc.

Les métaux particuliers s'associent aux solides à travers différents types de mécanismes : adsorption, attraction électrostatique et réaction de complexation. La biodisponibilité et toxicité des métaux dissous dépendent principalement des formes chimiques sur lesquelles se trouvent les métaux toxiques. Très peu d'informations existent sur la bioaccumulation et la toxicité des métaux associés aux sédiments. La mobilité des métaux dépend de la force de liaison avec les solides. Lors des modifications des conditions physico-chimiques du milieu aquatique, les métaux particuliers peuvent être libérés, se solubiliser et devenir toxiques. Les mesures de métaux totaux donnent donc une idée du degré de pollution mais elles ne donnent aucun renseignement sur la toxicité et la mobilité des métaux.

La méthode de spéciation chimique fournit des informations concernant la biodisponibilité, la toxicité des métaux dissous et permet d'évaluer l'évolution de la mobilité pendant le transport des métaux toxiques particuliers depuis la pluie jusqu'au milieu naturel. Plusieurs schémas de spéciation des métaux dissous et particuliers ont été décrits dans la bibliographie. Ces schémas ont été utilisés dans les recherches de métaux lourds dans les eaux, les sédiments de rivières, d'estuaires mais peu utilisés dans les eaux pluviales. La plupart des schémas de métaux dissous utilisent comme base le dosage par polarographie à redissolution anodique et la fixation sur résines. La plupart des méthodes de spéciation de métaux particuliers utilisent des méthodes séquentielles. Ces méthodes utilisent entre 4 et 6 fractions. Le schéma adopté pour notre étude comporte trois fractions pour les métaux dissous et cinq fractions pour les métaux particuliers.

Afin d'évaluer l'évolution de la mobilité de métaux dans les eaux pluviales, nous avons appliqué le schéma de spéciations sur des échantillons prélevés :

- dans une chambre de stockage des eaux de ruissellement du boulevard périphérique de Paris (eaux de ruissellement),
- dans deux bassins de retenue en eau, Ferme de Savigny et lac de Créteil et dans un collecteur séparatif, La Morée (échantillons représentatifs des eaux en réseau d'assainissement),
- dans un bassin de retenue à sec, revêtu et alimenté en temps de pluie par un réseau d'eau pluvial séparatif et dans un bassin de retenue sec, revêtu et alimenté par un réseau unitaire en temps de pluie (eau proche de rejets pluviaux dans le milieu naturel).

Figure 1.2 Schéma de spéciation de métaux toxiques dans les eaux pluviales

CHAPITRE 2

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES METAUX TOXIQUES

CHAPITRE 2. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES METAUX TOXIQUES

2.1 CONTAMINATION DES ECHANTILLONS

Un des problèmes pour la détermination des métaux au niveau des traces est la contamination des échantillons soit pendant le prélèvement soit pendant le traitement. La contamination pendant le traitement des échantillons peut venir de l'environnement du laboratoire ou des matériaux et réactifs utilisés lors du traitement.

En ce qui concerne les contaminations dues à l'environnement, Mart (1982) a rapporté que les poussières provenant des peintures anticorrosives utilisées fréquemment dans les laboratoires sont une source importante de contamination, de même les poussières provenant des rues, surtout pour les laboratoires situés près des routes ou des rues à fort trafic, même les poussières de chaussures peuvent apporter des contaminations métalliques importantes. Kosta (1982) a trouvé des concentrations entre 0,01 et 0,1 ng/cm/jour de métaux lourds dans les poussières du laboratoire.

Pour éviter la contamination due à l'environnement du laboratoire il est conseillé d'utiliser des "salles blanches" où l'on installe des systèmes de filtration d'air et des matériaux de constructions non métallique. D'autres mesures peuvent être prises comme enlever les chaussures ou utiliser des protections des chaussures en polyéthylène et utiliser des hottes à flux laminaire.

2.2 PROTOCOLE DE NETTOYAGE DES RECIPIENTS

La contamination la plus fréquente des échantillons provient du récipient utilisé pour les prélever, les minéraliser, les diluer ou les analyser. Kosta (1982) a effectué des essais de relargage des métaux de différents matériaux, et il a démontré que le verre relargue de 10 à 0.1 mg/kg de Pb, Zn et Cu; le chlorure de polyvinyle relargue de 10 à 0,1 mg/kg de Pb, Zn et Cd; le téflon est un des matériaux qui relargue le moins de métaux. Le tableau 2.1 présente un résumé des valeurs rapportés par Kosta.

Tableau 2.1 Concentrations des métaux relargué par différents matériaux (mg/kg)

| Matériaux | 0,1-10 | 0,01-0,1 | 0,001-0,01 |
|-------------------------------|------------|----------|------------|
| Polyéthylène et polypropylène | Zn, Pb | Cd | Cu |
| PVC | Zn, Cd, Pb | | |
| Téflon | | Cu | |
| Polycarbonate | | Pb, Cu | |
| Verre | Zn, Pb, Cu | | |
| Quartz | | Cu | Cd |

Pour diminuer ce type de contamination la plupart des protocoles trouvés dans les publications font appel aux bains acides.

Pour le nettoyage des matériaux (fioles, bêchers, spatules, creusets...), nous avons adopté le protocole décrit ci-après :

- lavage au liquide vaisselle classique, rinçage à l'eau distillée;
- passage de 24 h dans une solution d'Extran à 2%, tensioactif à faible teneur en métaux (Merck, MA 02 neutre), rinçage à l'eau distillée;
- passage de 24 h dans une solution d' HNO_3 (52,5 % , Prolabo Rectapur) dilué à 10%, 3 rinçages à l'eau distillée et 1 rinçage à l'eau distillée et déionisée;
- séchage à 40 °C en étuve;
- rinçage à l'eau bidistillée-permutée (ultrapure) avant usage;
- le matériel propre est couvert d'un film plastique transparent ou enfermé dans des sacs en plastique.

2.3 REACTIFS

Nous avons utilisé de l'eau ultra-pure obtenue par percolation de l'eau distillée (préparée dans un distillateur avec résistance en quartz) sur un système de charbon actif et d'échange d'ions Milli-Q (Millipore). La conductivité de l'eau à la sortie du système Milli-Q est de 0,02 μS . Mart (1982) a rapporté pour ce type d'eau des concentrations en $\text{Cd} < 0,1 \text{ ng/l}$, en $\text{Pb} < 2 \text{ ng/l}$ et en $\text{Cu} < 10 \text{ ng/l}$.

En ce qui concerne les réactifs nous avons suivi les remarques de Mart (1982) et nous avons utilisé les produits Merck qualité "suprapur".

2.4 SEPARATION DES PHASES

La définition de métaux dissous et particuliers n'existe pas de façon absolue, la plupart des chercheurs ont accepté de considérer comme **métaux dissous** les métaux ou fraction de métaux qui traversent une membrane filtrante de 0,45 μm . Cependant Kennedy et al. (1974) ont signalé que des particules fines peuvent passer à travers des pores de 0,45 μm . Welte et al. (1980) ont recommandé une deuxième filtration à 0,22 μm pour assurer la séparation des phases.

Cette filtration présente un autre problème : l'éventuelle contamination soit par les membranes filtrantes soit par le système de filtration (Marvin et al., 1970). Welte et al. (1980) proposent de conserver les membranes en milieu HNO_3 0,1 N pendant 12 à 24 h. Mais il a été alors observé qu'une augmentation de la concentration en acide active la membrane qui devient adsorbante des métaux.

Pour séparer la phase liquide (métaux dissous) de la phase solide (métaux associés aux sédiments), nous avons opté pour une filtration sur une membrane filtrante de porosité 0,45 μm . Nous avons utilisé des membranes d'acétate de cellulose (Schleicher & Schuell, 401612) de 47 mm de diamètre préalablement trempées dans de l'acide nitrique 10% (Normatom, Prolabo) pendant 72 h et rincées à l'eau ultra pure.

Pour effectuer cette séparation nous avons comparé les montages suivants :

- a. *filtration sous vide*: dans ce cas la filtration est très lente, la filtration de 200 ml nous ayant pris 4 j;
- b. *centrifugation* des échantillons à 6.500 rpm pendant 45 mn à 4°C suivi de la *filtration sous vide*. Nous avons observé une légère amélioration, la filtration de 200 ml nous ayant pris 3 j;
- c. *centrifugation* dans les mêmes conditions que précédemment, suivi d'une *filtration sur support de filtre-disque* (Millipore, n° Ref. XX4304700) de 47 mm à l'aide d'une pompe péristaltique; dans tous les essais la membrane s'est déchirée à la suite du colmatage et de la montée de la pression de

filtration (pompe en amont du filtre) ou s'est colmatée et a conduit à une filtration très lente (pompe en aval);

- d. *centrifugation* dans les mêmes conditions, filtration sous *pression d'azote* et agitation magnétique en utilisant une cellule Amicon (modèle 8400) avec des joints en viton pour diminuer le risque de contamination (les joints en caoutchouc relarguent des quantités importantes de zinc); avec ce système nous avons effectué la filtration de 1 l d'échantillon en 5 mn environ; c'est donc le montage que nous avons par la suite retenu.

Les échantillons bruts subissent tout d'abord une centrifugation à 6.500 rpm, ceci pendant 30 minutes. On procède ensuite, soit à la filtration sous pression d'azote (R, Air Liquide), avec des membranes ayant été trempées pendant 72 heures dans de l'acide nitrique 10% (Merck, suprapur) puis rincées à l'eau bidistillée-permutée (eau ultrapure).

Une fois filtrés, nous avons déterminé le taux d'humidité de la fraction particulaire de la façon suivante : après homogénéisation, on prélève environ 10 g de sédiment avec une spatule en porcelaine. Le tout est déposé dans un bêcher en verre borosilicate et laissé dans une étuve à 110 °C jusqu'à poids constant.

2.5 DETERMINATION DES METAUX DISSOUS

Les métaux totaux dissous ont été déterminés dans le filtrat par adsorption atomique en four graphite. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Perkin Elmer (modèle 1100B) munis d'un four (Perkin Elmer modèle HG 700) et passeur automatique des échantillons (Perkin Elmer modèle AS-70). Nous avons utilisé l'argon comme gaz inerte (Air liquide, N 56) et des tubes de graphite pyrolytiques avec plateforme de l'Vov. Les conditions des programmes de température du four pour le dosage du plomb, du zinc et du cadmium sont indiqués dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Conditions d'analyse des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique en four de graphite.

| | Pb | Zn | Cd |
|---------------------------------|------|-------|-------|
| Longueur d'onde (nm) | 217 | 213,9 | 228,8 |
| Fente (nm) | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| Température de séchage (°C) | 160 | 160 | 160 |
| durée de la rampe de montée (s) | 30 | 30 | 30 |
| Palier de séchage(s) | 20 | 20 | 20 |
| Température de pyrolyse (°C) | 700 | 380 | 380 |
| durée de la rampe de montée (s) | 20 | 10 | 10 |
| Palier de pyrolyse (s) | 20 | 20 | 20 |
| Température d'atomisation (°C) | 1800 | 1600 | 1600 |
| Palier d'atomisation (s) | 4 | 4 | 4 |
| Température de nettoyage (°C) | 2650 | 2650 | 2650 |
| durée de la rampe de montée (s) | 1 | 1 | 1 |
| Palier de nettoyage (s) | 3 | 3 | 3 |

La sensibilité inverse (en spectrométrie d'absorption atomique, il est d'usage d'utiliser la sensibilité inverse, celle-ci représente la concentration de l'élément qui produit un signal de 0,0044 unité d'absorbance) et la limite de détection (la

concentration produisant une absorbance égale deux fois au signal de fond) expérimentales sont présentés dans le tableau 2.3. Les analyses ont été faites en utilisant une courbe de calibration à 3 points, l'échantillon inconnue étant toujours située à l'intérieur de l'intervalle de concentration défini par ces trois étalons.

Tableau 2.3 Sensibilité inverse et limite de détection en ppb

| | Pb | Zn | Cd |
|---------------------|-----|-----|-------|
| sensibilité | 1,2 | 0,1 | 0,046 |
| limite de détection | 2 | 2 | 0,1 |

2.6 DETERMINATION DES METAUX TOTAUX PARTICULAIRES

L'extraction des métaux totaux particuliers ou associés aux sédiments est effectuée généralement par une minéralisation acide. Pour effectuer cette extraction Welté et al. (1980) ont testé le mélange $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (1:1) et ont constaté que cette méthode était très longue et que, de plus, le Cr restait adsorbé sur le résidu de silice après l'attaque; l'essai des acides $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ n'a pas entraîné de réduction du temps d'extraction. Ils suggèrent d'utiliser $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ après calcination à 550 °C, cette méthode est plus rapide, mais avec le risque de pertes de Pb et Cd par sublimation, ils ont conseillé d'attaquer l'échantillon avec H_2O_2 avant calcination.

Marchandise et al. (1982) ont effectué des essais croisés entre 14 laboratoires pour tenter de sélectionner une méthode de minéralisation totale d'échantillons de boues de station d'épuration. Quatre échantillons ont été envoyés à chaque laboratoire, les méthodes testées ont été:

- 1) $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$,
- 2) $\text{HNO}_3\text{-HCl}$,
- 3) HCl-HF après calcination à 550 °C,
- 4) $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{SO}_4$,
- 5) $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$.

La méthode 3 s'est révélée la plus satisfaisante, aucune perte importante d'éléments n'ayant pu être détectée. Dans cette même étude ils n'ont pas trouvé grande différence entre la méthode des ajouts dosés et de la courbe d'étalonnage.

Pour la détermination des métaux totaux dans les sédiments pluviaux, nous n'avons pas obtenu grande information dans les publications à notre disposition; ainsi nous avons testé cinq protocoles pour la minéralisation des échantillons du lac de Créteil et des solides provenant d'une canalisation d'un réseau séparatif (La Morée) ces méthodes sont décrites ci-dessous :

** 1^{ère} méthode (HF-HClO₄) :*

Dans un bêcher en Téflon,

- 1) peser 1 g de sédiment sec,
- 2) ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique 40% (Merck, Suprapur) et 2 ml d'acide perchlorique 70% (Merck, Suprapur),
- 3) chauffer à 110 °C jusqu'à consistance pâteuse,
- 4) laisser refroidir,
- 5) ajouter 2 ml d'acide perchlorique 70%,
- 6) chauffer à 110 °C jusqu'à siccité,
- 7) laisser refroidir,
- 8) ajouter 10 ml d'eau ultrapure et 3 ml d'acide nitrique 65% (Merck, Suprapur),
- 9) chauffer quelques minutes,
- 10) laisser refroidir,

- 11) rincer le bêcher avec 15 ml d'eau ultrapure,
- 12) centrifuger le tout à 6.500 rpm, pendant 15 mn,
- 13) recueillir le surnageant dans une fiole de 100 ml,
- 14) rincer à nouveau avec 5 ml d'eau ultrapure,
- 15) centrifuger à 6.500 rpm pendant 15 mn,
- 16) recueillir le surnageant,
- 17) compléter à 100 ml avec de l'eau ultrapure.

** 2^{ème} méthode (HNO₃-HClO₄):*

Dans un bêcher en Téflon,

- 1) peser 1 g de sédiment sec,
- 2) ajouter 10 ml d'acide nitrique 65% et 2 ml d'acide perchlorique 70%,
- 3) chauffer à 110 °C jusqu'à consistance pâteuse,
- 4) laisser refroidir,
- 5) continuer en reprenant la première méthode à partir du numéro 8.

** 3^{ème} méthode (H₂O₂-HNO₃) :*

Dans un bêcher en Téflon,

- 1) peser 1 g de sédiment sec,
- 2) ajouter 10 ml d'eau oxygénée 30% (Prolabo, Normapur) et 10 ml d'acide nitrique 0,02 N (pH mesuré = 3),
- 3) chauffer 2 h à 85 °C. au bain-marie,
- 4) laisser refroidir,
- 5) ajouter 6 ml d'eau oxygénée 30%,
- 6) chauffer 3 h à 85 °C au bain-marie,
- 7) laisser refroidir,
- 8) continuer en reprenant la première méthode à partir du numéro 8.

** 4^{ème} méthode (HNO₃-HCl-HF) :*

Dans un bêcher en Téflon,

- 1) peser 1 g de sédiment sec,
- 2) ajouter 10 ml d'eau régale (1 vol. HCl 30% Merck, Suprapur / 4 vol. HNO₃ 65%),
- 3) chauffer à 110 °C jusqu'à siccité,
- 4) laisser refroidir,
- 5) ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique 40%,
- 6) chauffer à 110 °C jusqu'à siccité,
- 7) laisser refroidir,
- 8) ajouter 10 ml d'eau ultrapure et 3 ml d'acide nitrique 65%,
- 9) chauffer quelques minutes,
- 10) rincer, centrifuger et récupérer le surnageant comme dans les autres méthodes.

* 5^{ème} méthode (HCl-HF après calcination) :

Dans un creuset en porcelaine,

- 1) peser 4 g de sédiment sec,
- 2) chauffer à 550 °C pendant 2 h dans un four à moufle.

Dans un bêcher en Téflon,

- 3) peser l'équivalent de 1 g de sédiment calciné,
- 4) ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique 30% et 10 ml d'acide fluorhydrique 40%,
- 5) chauffer à 110 °C jusqu'à siccité, laisser refroidir,
- 6) renouveler cette opération,
- 7) ajouter 10 ml d'eau ultrapure et 3 ml d'acide nitrique 65%,
- 8) chauffer quelques minutes,
- 9) rincer, centrifuger et recueillir le surnageant comme dans les autres méthodes.

Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 2.4.a-dessous

Tableau 2.4 Comparaisons des différentes méthodes de minéralisation effectuée sur des échantillons venant du lac de Créteil et du collecteur de la Morée (mg/kg matière sèche).

| Echantillon | Méthode | Zn | Pb | Cd | Fe | Mn |
|-------------|---------------------------------------------------|------|-----|------|-------|-----|
| Morée | 1 HF-HClO ₄ | 1100 | 571 | 17,2 | 20140 | 276 |
| | 3 H ₂ O ₂ -HNO ₃ | 1257 | 498 | 17,9 | 19345 | 245 |
| | 4 HNO ₃ -HCl-HF | 1455 | 548 | 11,2 | 16333 | 203 |
| | 5 Calcination | 775 | 962 | 6,8 | 16400 | 250 |
| Créteil | 3 H ₂ O ₂ -HNO ₃ | 1277 | 269 | 8,4 | 9105 | 140 |
| | 4 HNO ₃ -HCl-HF | 1515 | 310 | 9,8 | 10013 | 160 |
| | 5 Calcination | 1765 | 318 | 20,6 | 30200 | 560 |

Ces résultats montrent que l'efficacité de la méthode de minéralisation dépend de la nature des échantillons, mais nous observons une meilleure extraction du plomb dans les deux échantillons en utilisant la méthode de calcination. Nous avons retenu cette méthode pour la suite de notre étude. Tous les échantillons ont été minéralisés en double pour estimer l'efficacité de l'extraction.

Les dosages du Pb, Zn, Fe et Mn ont été fait par spectroscopie d'absorption atomique à flamme, le cadmium dans la plupart des échantillons était dosé au four. La sensibilité expérimentale des analyses en flamme est très proche de celle rapportée dans le manuel d'utilisation du spectrophotomètre, voir tableau 2.5.

Tableau 2.5 Conditions d'analyse des métaux lourds par spectrophotométrie d'adsorption atomique en flamme

| métal | longueur d'onde | fente | sensibilité | lim. de détection |
|--------|-----------------|-------|-------------|-------------------|
| unités | nm | nm | mg/l | mg/l |
| Pb | 217,0 | 0,7 | 0,190 | 0,01 |
| Zn | 213,9 | 0,7 | 0,018 | 0,0008 |
| Cd | 228,8 | 0,7 | 0,028 | 0,0005 |
| Cu | 324,8 | 0,7 | 0,077 | 0,001 |
| Fe | 248,3 | 0,2 | 0,100 | 0,003 |
| Mn | 279,5 | 0,2 | 0,052 | 0,001 |

2.7 PROTOCOLE DE SPECIATION DES METAUX DISSOUS

Comme nous l'avons expliqué dans le deuxième chapitre, le schéma de spéciation de métaux dissous que nous avons retenu comprend trois fractions: Fraction Electrochimiquement disponible, Fraction Labile et Fraction Stable.

2.7.1 Fraction électrochimiquement disponible

Cette fraction correspond aux ions métalliques libres et aux complexes très labiles. Cette fraction a été déterminée par dosage en polarographie impulsionnelle à redissolution anodique (ampérovoltamétrie). Nous avons utilisé un polarographe impulsionnel EGG-PAR relié à une électrode à goutte de mercure EGG-PAR 303 SMDE et une électrode de référence Ag/AgCl. Le courant et le potentiel sont simultanément enregistrés sur une table traçante SEFRAM-TRP. Les conditions d'analyse sont indiquées dans le tableau 2.6

Tableau 2.6 Conditions de l'analyse polarographique impulsionnelle à redissolution anodique pour la détermination de la fraction électrochimiquement active de Pb, Zn et Cd.

| | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| Taille de la goutte de Hg | moyenne |
| Potentiel initial Ag/AgCl | -1,12 V |
| Temps de préélectrolyse | 90 s |
| Temps d'agitation avec l'azote | 10 min |
| Vitesse de balayage des potentiels | 5 mV/s |
| Calibre P.A.R. (nA) Zn et Pb Cd | 0,5 0,2 |
| Calibre Table traçante X Y | 1 volt p.e. 10 volt p.e. |

Les dosages ont été effectués en utilisant 0,2 ml de tampon Acétate de Sodium/Acide Acétique 1 M à pH 6,8 pour 10 ml d'échantillon. Nous avons utilisé la méthode des ajouts dosés pour la quantification des métaux.

2.7.2 Protocole de la détermination de la fraction labile

La résine Chélex-100 retient les ions métalliques libres, les complexes métalliques très labiles ou modérément labiles, la différence entre la fraction des métaux fixée par la résine et la fraction électrochimiquement disponible nous donne la **fraction labile**.

Le protocole consiste à utiliser la résine sous la forme calcique. La résine étant fournie sous la forme sodique (Chélex 100, maille 100-200, réf. 142-2832, Bio-Rad Laboratoires), la préparation de la forme calcique est effectuée de la façon suivante : 50 g de résine sous la forme sodique sont équilibrés, dans un flacon en polyéthylène, avec 200 ml d'eau bidistillée permutée pendant 2 j sous agitation; le mélange est ensuite centrifugé à 6.500 rpm pendant 45 mn, la résine est récupérée et plongée dans 150 ml d'acide nitrique 1 M pendant 24 h sous agitation; la résine est séparée par centrifugation, lavée trois fois avec 150 ml d'eau ultra pure et plongée dans 150 ml de solution 1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pendant 2 j; finalement la résine sous la forme calcique est filtrée et lavée trois fois avec 150 ml d'eau ultrapure et séchée à 50°C dans l'étuve.

Pour la détermination de la fraction fixée par cette résine, nous avons mis en contact 60 ml d'échantillon avec 0,5 g de résine sèche sous forme calcique, pendant 48 heures avec agitation intermittente. Ensuite, nous avons décanté la solution et dosé les métaux dans le surnageant par Absorption Atomique à four.

2.7.3 Protocole de détermination de la fraction stable

Cette fraction correspond aux complexes métalliques très stables et aux métaux associés aux colloïdes. La détermination de cette fraction est effectuée par différence entre la teneur en métaux totaux (dosage par absorption atomique) et la fraction retenue par la résine Chélex 100.

2.8 PROTOCOLE DE SPECIATION DES METAUX ASSOCIES AUX SEDIMENTS

2.8.1 Fraction Echangeable

Dans un tube de centrifugeuse en polypropylène contenant un barreau aimanté, sont placés 4 g de sédiment humide et 20 ml d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1M. Le mélange est agité pendant 2 h à température ambiante; ensuite le mélange est centrifugé à 6.500 rpm pendant 10 mn. La solution surnageante est récupérée; le culot est alors lavé avec 8 ml d'eau ultra pure, les eaux de lavage sont mélangées avec le surnageant; la teneur en métaux ainsi échangés est mesurée par absorption atomique en four.

2.8.2 Fraction Acido-Soluble

Le culot de la fraction antérieure est mélangé avec 20 ml d'acide acétique 1 M; le mélange est laissé sous agitation pendant 2 h à température ambiante; les phases sont séparées par centrifugation à 6.500 rpm pendant 10 mn; la solution est récupérée et le culot est lavé avec 8 ml d'eau ultra pure; la solution est stockée à 4°C et la teneur en métaux est mesurée par absorption atomique.

2.8.3 Fraction Réductible

Le culot de l'extraction antérieure est mélangé avec 40 ml d'une solution de $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ 0,1 M dans de l'acide acétique 25 % (V/V); le mélange est chauffé à 86°C pendant 5 h sous agitation constante; ensuite 10 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 3,5 M sont ajoutés et le mélange agité pendant 1 h à température ambiante; le mélange est alors centrifugé à 6.500 rpm pendant 10 mn; la solution est récupérée et le culot lavé avec 8 ml d'eau ultra pure.

2.8.4 Fraction Oxydable

Le culot de l'extraction précédente est mélangé avec 10 ml de H_2O_2 (30%) et 10 ml d'acide nitrique 0,02 N; le mélange est chauffé à 96°C pendant 5 h sous agitation; après refroidissement 20 ml de solution d'acétate d'ammonium 1 M dans l'acide nitrique 6% sont ajoutés et le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante; le mélange est centrifugé à 6.500 rpm pendant 10 mn et la solution est récupérée et stockée pour l'analyse.

2.8.5 Fraction Résiduelle

Le solide restant est transvasé dans un bêcher de téflon avec de l'eau ultrapure, la suspension est chauffée jusqu'à siccité, ensuite on ajoute 10 ml de HF concentré et 2 ml HClO_4 , on chauffe doucement jusqu'à avoir une consistance pâteuse, on ajoute 2 ml de HClO_4 et on continue à chauffer presque à sec. On additionne 3 ml de HNO_3 concentré et 5 ml d'eau. On chauffe quelques minutes, la solution est ensuite centrifugée, 30 minutes à 6.650 rpm, on récupère le surnageant, et le volume est ajusté à 100 ml. Le tableau 2.7 résume le protocole expérimental de la spéciation des métaux particuliers. Toutes les solutions sont gardées à 4°C avant d'être analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Tableau 2.7 Protocole de spéciation des métaux particulaire.

| Fraction | Réactifs | Conc | Vol (ml) | Conditions |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|----------|--------------------------------------------|
| Echangeable | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH = 7 | 1 M | 20 | agitation 2 h à température ambiante |
| Acido-Soluble | CH_3COOH CH_3COONa pH = 5 | 1 M | 20 | agitation 2 h à température ambiante |
| Réductible | $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ CH_3COOH | 0,04 M 25 % | 20 | agitation 5 h à 85 °C |

| | | | | |
|------------|----------------------------------------------------------------|--------------------|---------|------------------------------------------------------------|
| Oxydable | H ₂ O ₂ | 30 % | 10 | 3 h à 96 °C au bain-marie |
| | HNO ₃ | 0,02M | 10 | |
| | H ₂ O ₂ | 30 % | 6 | |
| Oxydable | CH ₃ COONH ₄ dans HNO ₃ | 1 M 6 % | 10 | 2 h à 96 °C au bain-marie |
| | | | | agitation 1 h à température ambiante |
| | | | | |
| Résiduelle | HClO ₄ | 70 % | 2 | à 110 °C jusqu'à siccité à 110 °C jusqu'à siccité |
| | HF | 40 % | 10 | |
| | HClO ₄ | 70 % | 2 | |
| | HNO ₃ H ₂ O | 65 % ultra-pure | 3 10 | à 110 °C quelques minutes |

Nous avons effectué une évaluation de la dispersion des résultats analytiques de la spéciation des métaux particuliers. Nous avons pris deux échantillons d'un même prélèvement réalisé dans le bassin de retenue de la Ferme de Savigny, nous les avons traités en parallèle. Nous avons calculé la dispersion due à la mesure du spectrophotomètre et la dispersion des résultats due aux manipulations de traitement des échantillons, c'est à dire la dispersion de l'extraction. Le tableau 2.8 présente les résultats obtenus. Ce tableau montre que la dispersion au niveau des mesures du spectrophotomètre sont très faibles, par contre la dispersion des résultats due aux manipulations d'extraction sont plus importantes, surtout pour le cadmium probablement, à cause des faibles concentrations de ce métal dans les échantillons, sinon pour les autres métaux nous avons obtenu un maximum 10 % de dispersion.

Tableau 2.8 Dispersions des mesures sur la spéciation des métaux particuliers.

| Concentrations (mg/kg mat. sèche.) | | | | Dispersions | | | |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------|------------------------|---------|------------------------|---------|
| Fraction | 1 | 2 | moy. | analytique rel. (%) | abs (*) | extraction rel. (%) | abs (*) |
| Zn | | | | | | | |
| Echangeable | 140 ± 4 | 120 ± 1 | 130 | 3 | 4 | 8 | 10 |
| Acido-Soluble | 488 ± 1 | 508 ± 4 | 498 | 1 | 5 | 2 | 10 |
| Réductible | 290 ± 3 | 290 ± 1 | 290 | 1 | 4 | 0 | 0 |
| Oxydable | 82 ± 1 | 86 ± 0 | 84 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| Résiduel | 47 ± 0 | 48 ± 0 | 48 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| Pb | | | | | | | |
| Echangeable | 30 ± 0 | 24 ± 0 | 27 | 3 | 1 | 10 | 3 |
| Acido-Soluble | 527 ± 7 | 572 ± 10 | 550 | 3 | 17 | 4 | 23 |
| Réductible | 122 ± 0 | 114 ± 2 | 118 | 2 | 2 | 3 | 4 |
| Oxydable | 101 ± 1 | 103 ± 1 | 102 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Résiduelle | 26 ± 1 | 26 ± 1 | 26 | 8 | 2 | 0 | 0 |
| Cd | | | | | | | |
| Echangeable | 0,14 ± 0,00 | 0,10 ± 0,00 | 0,12 | 0 | 0 | 17 | 0,20 |
| Acido-Soluble | 7,60 ± 0,02 | 7,29 ± 0,05 | 7,45 | 1 | 0,0 | 2 | 0,16 |
| Réductible | 2,36 ± 0,05 | 2,36 ± 0,00 | 2,36 | 2 | 0,0 | 0 | 0,00 |
| Oxydable | 0,27 ± 0,01 | 0,31 ± 0,10 | 0,29 | 4 | 0,0 | 17 | 0,02 |
| Résiduelle | 0,00 ± 0,00 | 0,19 ± 0,00 | 0,10 | 4 | 0,0 | 100 | 0,10 |
| Fe | | | | | | | |
| Echangeable | 1050 ± 10 | 1175 ± 50 | 1113 | 0 | 5 | 6 | 63 |
| Acido-Soluble | 3750 ± 50 | 3825 ± 14 | 3788 | 1 | 19 | 2 | 38 |
| Réductible | 1763 ± 14 | 1860 ± 15 | 1812 | 2 | 29 | 3 | 49 |
| Oxydable | 1293 ± 11 | 1241 ± 40 | 1267 | 1 | 15 | 2 | 26 |
| Résiduelle | 15043 ± 17 | 14963 ± 12 | 15003 | 2 | 296 | 0 | 40 |
| Mn | | | | | | | |
| Echangeable | 61 ± 0 | 63 ± 0 | 62 | 0 | 0 | 2 | 1 |
| Acido-Soluble | 83 ± 0 | 82 ± 0 | 82 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| Réductible | 27 ± 0 | 30 ± 0 | 28 | 0 | 0 | 6 | 2 |
| Oxydable | 10 ± 0 | 10 ± 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Résiduel. | 98 ± 0 | 98 ± 0 | 98 | 0 | 0 | 0 | 0 |

(*) mg/kg m.s.

2.9 AUTRES MESURES

Lors de la prise d'échantillons dans les bassins de retenue de la Ferme de Savigny et de Lac du Créteil, nous avons effectué la mesure du pH, de la température, de la conductivité, de l'oxygène dissous et de la turbidité en utilisant une sonde portative Horiba modèle U7. La concentration de calcium et magnésium a été déterminée avec la méthode décrite dans les Méthodes et Instructions d'Analyse de l'Eau de la Direction de la Prévention des Pollutions et des Nuisances, par volumétrie à l'EDTA..

Pour les échantillons du bassin de Béquigneaux et du bassin de la Molette des mesures de: MES (NF T 90.105), MV (Calcination à 550°C), DCO (NF T 90.101), DBO₅ NF T 90.103), NTK (Méthode Kjeldahl) et hydrocarbures (Extraction avec

chloroforme) ont été faites en utilisant les normes AFNOR (Norme Française).

La présence d'anions peut produire des réactions de complexations avec les métaux ou avec les solides. Pour les échantillons de la Molette et Béquigneaux nous avons dosé par chromatographie ionique les anions suivants: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Nous avons employé un chromatographe ionique Dionex modèle QIC Ionchrom, en mode isocratique, en utilisant une boucle d'injection de $50\ \mu\text{l}$, une colonne analytique IonPac AS4A (polystyrène divinylbenzene aggloméré avec latex totalement aminé comme échangeur d'anions), et une colonne de garde IonPac AG4A; comme éluant nous avons utilisé une solution de NaCO_3 1,8 mM et NaHCO_3 1,7 mM. Le débit de l'éluant était de 2 ml/min, avec un supresseur AMMS (Dionnex 032477). La solution régénérante est de H_2SO_4 25 mM (avec un débit de 3-4 ml/min). Les solutions ont été préparées avec de l'eau Milli-Q.

CHAPITRE 3

RESULTATS DE CAMPAGNES DE MESURE DE METAUX TOXIQUES SUR SIX SITES DE RESEAUX PLUVIAUX URBAINS

**3.1 BASSIN DE RETENUE EN EAU. LA FERME DE SAVIGNY ET LAC
DE CRETEIL ET COLLECTEUR PLUVIAL DE LA MOREE**

**3.2 POSTE DE RELEVAGE DE COURCELLES DU BOULEVARD
PERIPHERIQUE DE PARIS**

3.3 BASSIN DE BEQUIGNEAUX

3.4 BASSIN DE LA MOLETTE

CHAPITRE 3. RESULTATS DE CAMPAGNES DE MESURE DE METAUX TOXIQUES SUR SIX SITES DE RESEAUX PLUVIAUX URBAINS

3.1 BASSIN DE RETENUE EN EAU. LA FERME DE SAVIGNY ET LAC DE CRETEIL ET COLLECTEUR PLUVIAL DE LA MOREE

Le bassin de retenue en eau de la Ferme de Savigny (93), le lac de Créteil (94) et le collecteur de la Morée (93) ont été les sites choisis pour tester les procédures de prélèvement et d'analyse des métaux dissous et particuliers, et la détermination de ceux-ci après extractions sélective (spéciation chimique).

Ces sites avaient le grand avantage de permettre un prélèvement aisé des échantillons. En effet, l'obtention des échantillons dans les études de la pollution pluviale a toujours été délicate, d'une part à cause des principes de sécurité réglementant l'accès aux collecteurs et d'autre part à cause des moyens technologiques importants et coûteux mis en oeuvre, en particulier pour les échantillonnages effectués lors d'une pluie. Un appareillage spécial est nécessaire : des préleveurs automatiques qu'il faut calibrer, des débitmètres pour mesurer les volumes. Par ailleurs, la spéciation chimique et la mesure des métaux totaux demande des quantités importantes d'échantillon, surtout des solides. Malheureusement, la capacité des échantillonneurs automatiques est très réduite (quelques litres) et rend difficile la collection d'une quantité de sédiment suffisante à partir d'échantillons possédant des concentrations de solides très faibles.

Si l'obtention des échantillons dans ces 3 sites choisis est facile, leur représentativité est moins évidente, en particulier parce que dans les bassins en eau (Ferme de Savigny et Lac de Créteil), les eaux de pluie se mélangent avec celles de la nappe qui assure l'alimentation des bassins en temps sec.

Dans cette section seront présentés les résultats des métaux totaux et de la spéciation pour les phases dissoutes et particulières ainsi qu'une interprétation de ces résultats vis-à-vis de leur mobilité et de leur toxicité.

3.1.1 Description des Sites

3.1.1.1 Bassin de Retenue en Eau de la Ferme de Savigny

3.1.1.1.1 Description

La retenue de la Ferme de Savigny est un bassin en eau localisé au nord-est du Département de la Seine-Saint-Denis. Elle est située en zone suburbaine, non loin d'Aulnay-Sous-Bois. Le plan d'eau se situe dans un thalweg dont le fond est composé d'une zone alluvionnaire surmontant le substratum tertiaire, représenté par le marno-calcaire de Saint-Ouen. Sur les flancs, le limon des plateaux recouvre l'ensemble des marnes intragypseuses-sable de Monceau.

La retenue présente une superficie de 4,3 ha. La hauteur d'eau moyenne à l'étiage est de 1,5 m et un volume maximum de 35 000 m³ peut y être stocké (orage décennal). La figure 3.1 montre un schéma de cette retenue.

3.1.1.1.2 Fonctionnement Hydraulique

Le bassin est alimenté par le Sausset, ruisseau semi-canalisé utilisé comme collecteur d'eaux pluviales en période de crue. Deux déversoirs placés à mi-hauteur du collecteur permettent le passage de l'eau vers deux pré-bassins revêtus séparés du bassin principal par une cloison siphonée (voir figure 3.1). Notons que dans le pré-bassin I, en aval, existe une arrivée permanente d'eaux parasites composées principalement d'effluents provenant d'une chaufferie et d'un garage. La nappe phréatique du calcaire

de Saint-Ouen assure en permanence le renouvellement de l'eau du bassin principal.

Le déversoir aval permet la vidange du bassin. Il est possible que le bassin amont stocke des eaux de surverse par temps sec.

3.1.1.1.3 Prélèvement des Echantillons

Les échantillons ont été prélevés le 1^{er} mars 1989. Nous avons prélevé trois échantillons dans le pré-bassin I (aval), trois échantillons dans le pré-bassin II (amont), un échantillon dans l'étang à proximité du pré-bassin amont et un échantillon dans le collecteur au niveau du déversoir amont. Le tableau 3.1 présente les codes utilisés pour identifier ces différents échantillons et la figure 3.1 montre la localisation des prélèvements.

Nous signalons que le seuil de débordement du collecteur sur le bassin est d'une hauteur de 91 cm. La pluie qui a provoqué le dernier débordement ayant eu lieu avant le prélèvement du 1^{er} mars 1989 s'est déroulé le 25 février entre 10 et 16 heures avec une intensité moyenne de 1,3 mm/h et une hauteur de 8 mm (données pluviographiques relevées à la station de Villepinte en Seine-Saint-Denis). Le jour du prélèvement, il y a eu une petite pluie qui n'a pas provoqué de débordement. L'échantillon prélevé dans le collecteur correspond à l'écoulement consécutif à cette pluie.

3.1.1.1.4 Protocole d'Echantillonnage

Pour collecter des échantillons dans des bassins en eau, nous avons utilisé un préleveur de type "bouteille de Hansel". Ce système fonctionnant par aspiration des échantillons est composé d'une bonbonne de 5 litres en polyéthylène sur laquelle s'abouche un tuyau de 2 m de long, muni d'une vanne permettant la mise en communication du flacon avec l'air ambiant (figure 3.2). Le préleveur, rempli d'air et vanne fermée, est plongé dans l'eau, ouverture vers le bas, à l'aide d'un manche en bois jusqu'au contact avec le sédiment. La vanne est alors ouverte, permettant l'égalisation des pressions interne et externe et provoquant ainsi l'entrée d'un mélange de sédiment et d'eau à l'intérieur du récipient.

Tableau 3.1 Identification des échantillons prélevés le 1^{er} mars 1989 dans la retenue de la Ferme de Savigny.

| Echantillon | Description |
|-------------|---------------------------------------------|
| S1 | Pré-bassin I (aval), près du déversoir |
| S2 | Pré-bassin I (aval) milieu |
| S3 | Pré-bassin I (aval), près cloison siphon |
| S4 | Collecteur du déversoir à l'amont du bassin |
| S5 | Pré-bassin II (amont), près du déversoir |
| S6 | Pré-bassin II (amont) milieu |
| S7 | Pré-bassin II (amont) près cloison siphon |
| S8 | Bassin à proximité du pré-bassin II |

Figure 3.1 Bassin de retenue de la Ferme de Savigny emplacement des échantillons prélevés.

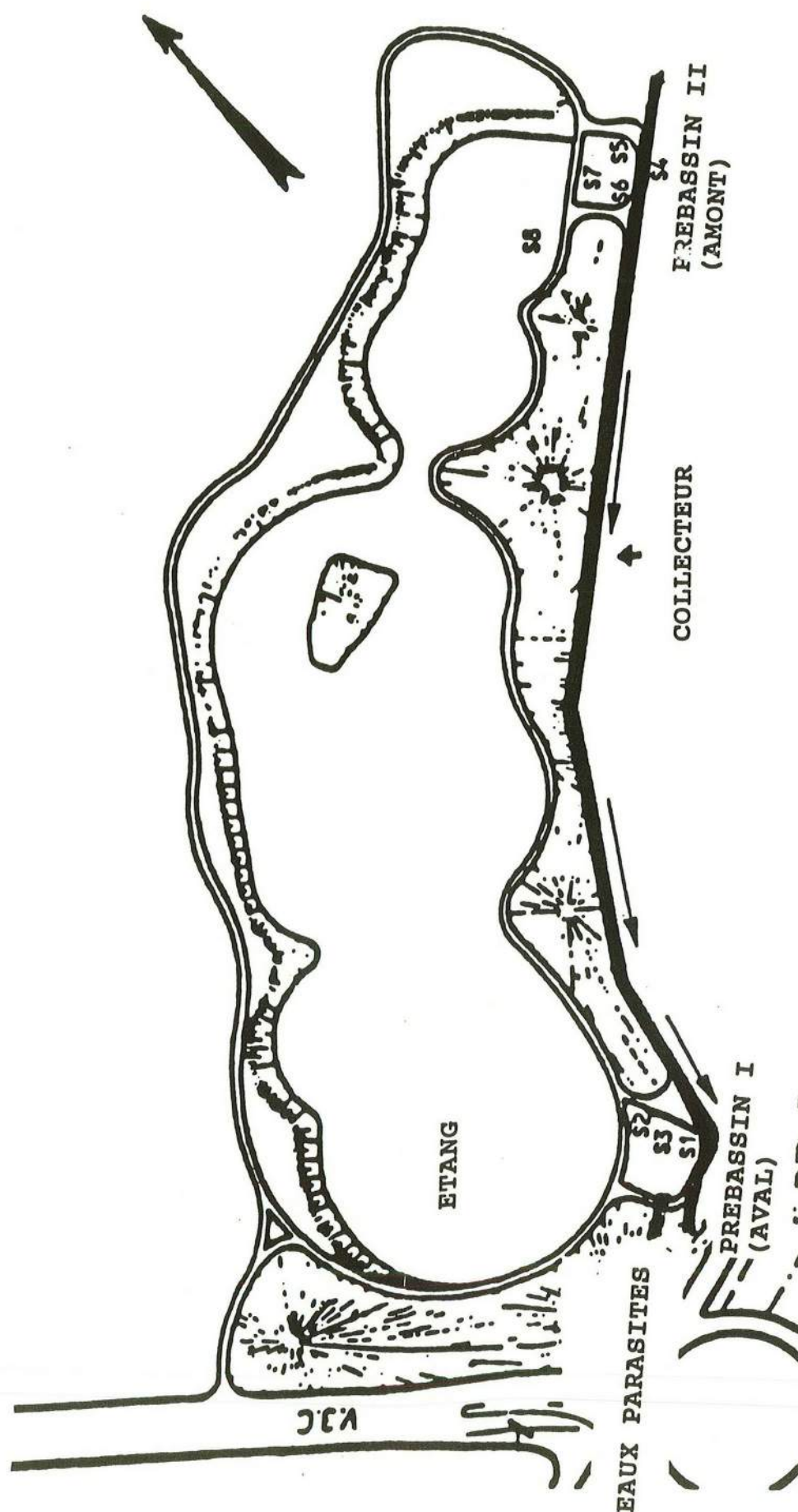
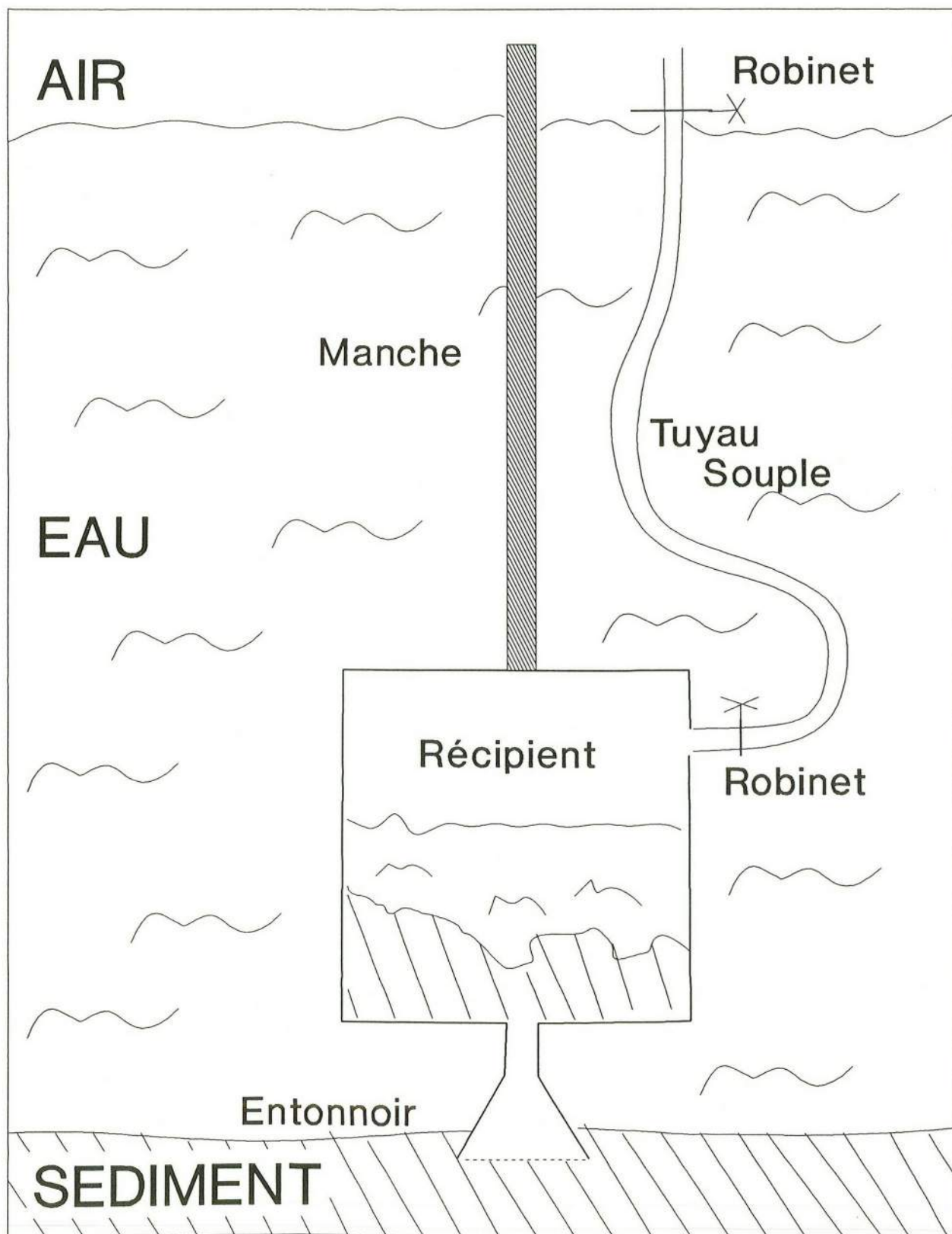


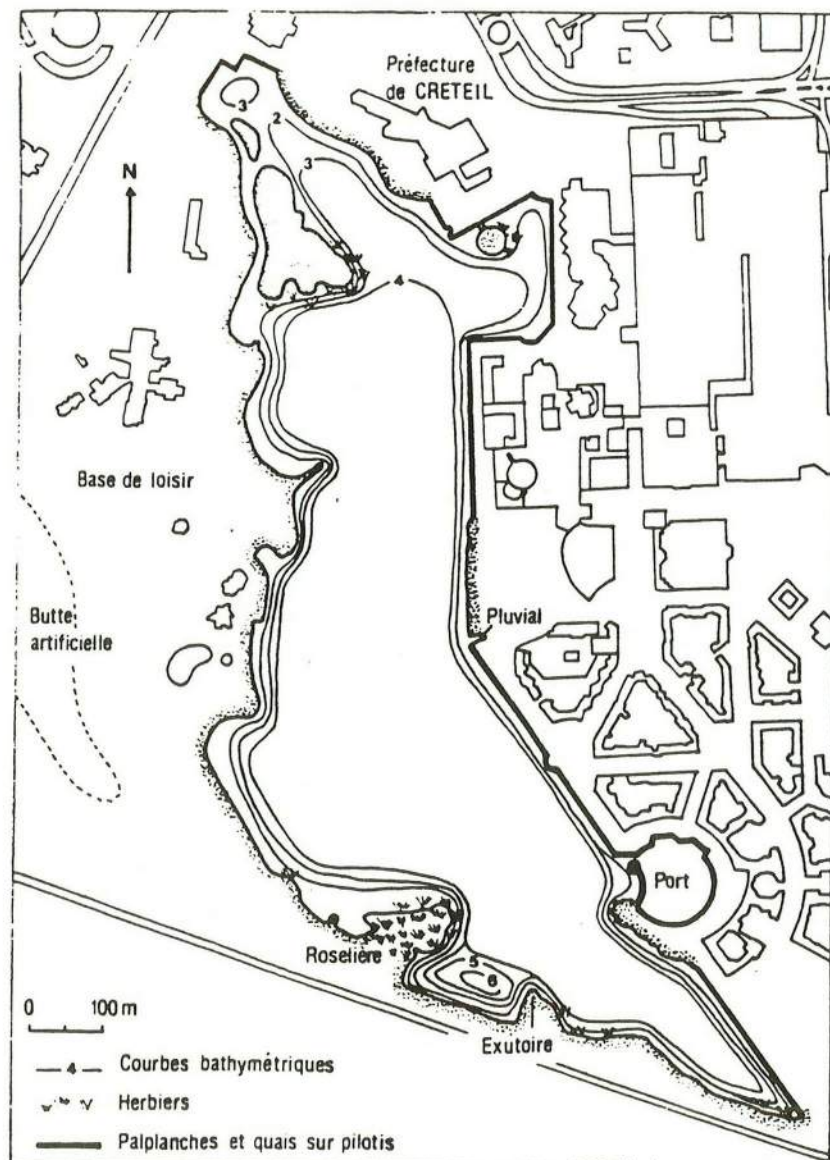
Figure 3.2 Préleveur de type bouteille de Hansel.



3.1.1.2 Bassin de Retenue en eau : le Lac de Créteil

Nous avons voulu comparer la qualité du sédiment de la Ferme de Savigny avec celle du sédiment d'une autre retenue, située dans une zone plus urbanisée, comme le lac de Créteil. Cette retenue est située à 15 km au sud-est de Paris. La surface du bassin est de 42 ha et sa profondeur moyenne de 4 m. Le lac est alimenté par deux collecteurs pluviaux de 1,5 m de diamètre qui se situent sur la rive est du lac. Le bassin versant recouvre une étendue d'environ 50 ha et inclue un important centre commercial. Lors d'une crue, l'eau est déversée dans une citerne de décantation où a été prélevé l'échantillon étudié pour ce site avant de rejoindre le lac après passage sous une cloison siphonée. La figure 3.3 décrit schématiquement cette retenue. Le prélèvement de l'échantillon a été effectué avec le même instrument que celui utilisé à la Ferme de Savigny (Fig. 3.2).

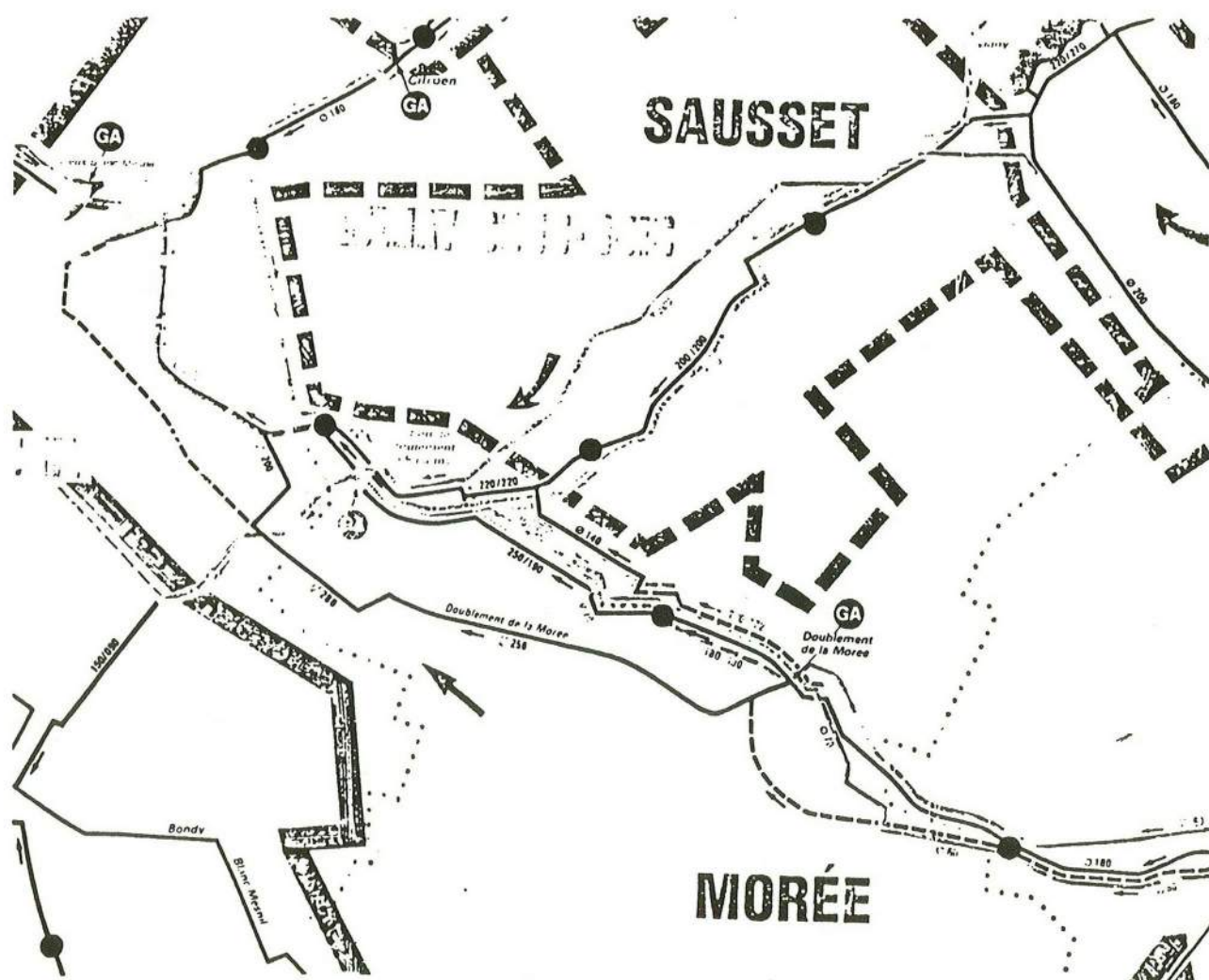
Figure 3.3 Lac de Créteil.



3.1.1.3 Collecteur de la Morée

Ce collecteur pluvial est localisé dans le Département de Saine-Saint-Denis; son bassin versant, plus grand que celui de la Ferme de Savigny, est composé essentiellement d'une importante zone d'habitations comportant un fort pourcentage de surfaces imperméabilisées. Ce collecteur rejoint le Sausset qui vient de la Ferme de Savigny et son bassin de retenue. Leur réunion va se jeter dans la Seine. L'échantillon étudié a été prélevé le 1^{er} mars 1989 au niveau du doublement du collecteur pendant une pluie d'une intensité moyenne de 1,3 mm/h. La figure 3.4 présente une schéma de ce site.

Figure 3.4 Collecteur de la Morée.



3.1.2 Caractéristiques Physico-chimiques des Echantillons Prélevés

Le tableau 3.2 montre les valeurs obtenues lors des mesures effectuées pour le pH, la température, l'oxygène dissous, la conductivité, la turbidité, le calcium et le magnésium.

Tableau 3.2 Caractéristiques physico-chimiques des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS) et au pré-bassin du lac de Créteil (LC).

| Site | pH | Temp (°C) | O ₂ (ppm) | Conduc (μS/cm) | Turb. (ppm) | Ca (ppm) | Mg (ppm) |
|---------------------|-----|-----------|----------------------|----------------|-------------|----------|----------|
| Pré-bassin I (FS) | 8,2 | 7,3 | 12,7 | 394 | 29 | 96 | 4 |
| Eaux parasites (FS) | 8,6 | 7,0 | 12,0 | 396 | 18 | - | - |
| Pré-bassin II (FS) | 8,4 | 6,9 | 10,5 | 428 | 38 | - | - |
| Bassin (FS) | 8,6 | 6,9 | 12,3 | 440 | 34 | 94 | 20 |
| Collecteur (FS) | 8,3 | 9,3 | 9,3 | 642 | 23 | 110 | 14 |
| Pré-bassin (LC) | 7,1 | 11,0 | 8,5 | 700 | 25 | - | - |

Nous observons que le pH des échantillons de la Ferme de Savigny, y compris celui des eaux parasites rejetées dans le pré-bassin I, varie entre 8,2 et 8,6, ce qui montre le caractère calcaire du bassin versant. Par contre, l'eau du pré-bassin du lac de Créteil est un peu plus acide avec un pH de 7,1.

La température du pré-bassin I de la Ferme de Savigny est plus élevée (7,3°C) que celle du pré-bassin II (6,9°C) ou que celle du bassin proprement dit (6,3°C). Elle est plus proche de la température des eaux parasites (7,0°C). Le collecteur possède une température de deux degrés supérieure aux autres échantillons de la Ferme de Savigny. Ce phénomène pourrait être dû à la présence de la canalisation qui isolerait les effluents du milieu externe.

L'oxygène dissous dépend fortement de la température. L'augmentation de cette dernière provoque un accroissement de l'énergie cinétique des molécules d'oxygène et donc une diminution de sa solubilité. En général, de bonnes conditions d'oxygénation sont observées sur tous les échantillons. Il semble que le pré-bassin II ait une concentration moindre (10,5 ppm) que celle du bassin (12,3 ppm), alors que ces deux points de prélèvement possèdent presque la même température. Dans ce site, l'état stagnant de l'eau contenant des matières oxydables dissoutes ou particulières pourrait être la raison de cette modification.

La turbidimétrie est une mesure indirecte des matières en suspension. Le pré-bassin II possède la plus forte valeur, 38 ppm, suivi par le bassin avec 34 ppm. Avec seulement 23 ppm, le collecteur présente une très faible concentration en M.E.S. par rapport aux valeurs trouvées d'habitude pour les eaux en réseau (de 100 à 1000 ppm). Il est intéressant de noter que les eaux parasites ont une turbidité de 18 ppm. Elles fournissent donc des quantités très faibles de solides. Cependant, il faudrait déterminer si ces apports sont constants, s'ils décantent en réseau ou s'ils sont entraînés vers la sortie du pré-bassin.

La conductivité est un paramètre indicatif de la concentration globale des ions dissous. Le pré-bassin II et le bassin de la Ferme de Savigny possèdent des valeurs très proches (428 et 440 μS/cm). Leurs eaux semblent donc bien mélangées. Le pré-bassin I et les eaux parasites présentent respectivement les valeurs de 394 et 396 μS/cm, ce qui signifie qu'une bonne partie de l'eau du pré-bassin I pourrait provenir des eaux

parasites, qui paraissent moins riches en sels que le bassin. Le collecteur présente une conductivité de 642 $\mu\text{S}/\text{cm}$: cette valeur est indicative d'une forte concentration en substances ioniques inorganiques et/ou organiques transportées par le collecteur. La conductivité mesurée dans le lac de Créteil est encore plus élevée (700 $\mu\text{S}/\text{cm}$) parmi tous les échantillons. Elle représente environ le double de celle trouvée dans le bassin de Savigny.

En ce qui concerne la concentration du calcium et magnésium, la distribution est assez homogène avec une légère augmentation de la concentration du calcium dans le collecteurs, la conductivité vient probablement d'autres cations que le calcium et le magnésium, par exemple le sodium ou bien des anions comme les sulfates et chlorures.

En conclusion, les eaux du pré-bassin II et du bassin de la Ferme de Savigny possèdent des caractéristiques physico-chimiques très proches; les eaux du pré-bassin I et les eaux parasites se ressemblent sauf pour la turbidimétrie, plus faible dans les dernières; les eaux du collecteur sont aussi alcalines que les autres échantillons de la Ferme de Savigny, conséquence des caractéristiques calcaires du bassin versant, mais avec une concentration plus importantes des substances ioniques dissoutes indiquée par la valeur de sa conductivité; le pré-bassin du lac de Créteil est plus acide, plus riche en substances ioniques et contient de faibles concentrations de MES.

Nous avons déterminé la proportion des matière volatiles des échantillons particuliers: ce paramètre nous donne une idée de leur teneur en matière organique (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 Teneur en matières volatiles (MV) et minérales (MM) des échantillons particuliers prélevés à la Ferme de Savigny (FS), au pré-bassin du lac de Créteil (LC) et dans le collecteur de la Morée (CM) (%).

| site | Echantillons * | MV | MM |
|---------------|----------------|------|------|
| Prébas. I | FS S1 | 16,2 | 83,8 |
| | S2 | 26,5 | 73,5 |
| | S3 | 18,5 | 81,5 |
| Prébas. II | FS S5 | 11,6 | 88,2 |
| | S6 | 11,6 | 88,4 |
| | S7 | 10,6 | 89,4 |
| Bassin | FS S8 | 9,8 | 90,2 |
| Collecteur | FS S4 | 9,4 | 90,2 |
| L. de Créteil | LC | 26,0 | 74,0 |
| La Morée | CM | 25,6 | 74,9 |

* voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

Nous observons que les échantillons S1, S2, et S3 du pré-bassin I présentent les valeurs de MV plus fortes, respectivement 16,2, 26,5 et 18,5 %. Une quantité considérable d'hydrocarbures est amenée par les eaux parasites provenant de la chaufferie et du garage: en effet la nappe d'hydrocarbures arrive souvent au de là de la cloison siphonide qui sépare ce pré-bassin du bassin; ces hydrocarbures se sont probablement adsorbés sur les particules, ce qui peut expliquer les teneurs élevées. Les

valeurs de MV sont plus homogènes dans le pré-bassin II, elles ont un peu plus fortes que celles du collecteur et du bassin.

Il est intéressant d'observer la grande différence entre les teneurs en MV du pré-bassin du lac de Créteil (26%) et le bassin de la Ferme de Savigny (9,8%). Cette grande différence montre bien que l'activité biologique du lac de Créteil est plus importante. Il est également possible que ce prébassin:

- * ait accumulé des polluants organiques provenant des égouts unitaires (qui théoriquement, ont été supprimés en 1984),
- * qu'il reçoive des charges importantes de matières organiques (goudrons, produits de dégradations de pneus, hydrocarbures lourds) au travers des collecteurs pluviaux qui continuent à se déverser directement dans le lac.

Alors que le collecteur de la Ferme de Savigny transporte des solides principalement minéraux, celui de la Morée contient des solides ayant un pourcentage important de matière organique (environ 25 %).

3.1.3 Métaux Totaux Dissous

Le tableau 3.4 montre les résultats obtenus lors de la mesure de Pb, Zn, et Cd total dissous sur les échantillons pris dans le bassin de retenue de la Ferme de Savigny. Nous y avons inclus les résultats d'un échantillon prélevé le même jour dans le collecteur de la Morée, collecteur séparatif situé dans le même bassin versant que la Ferme de Savigny.

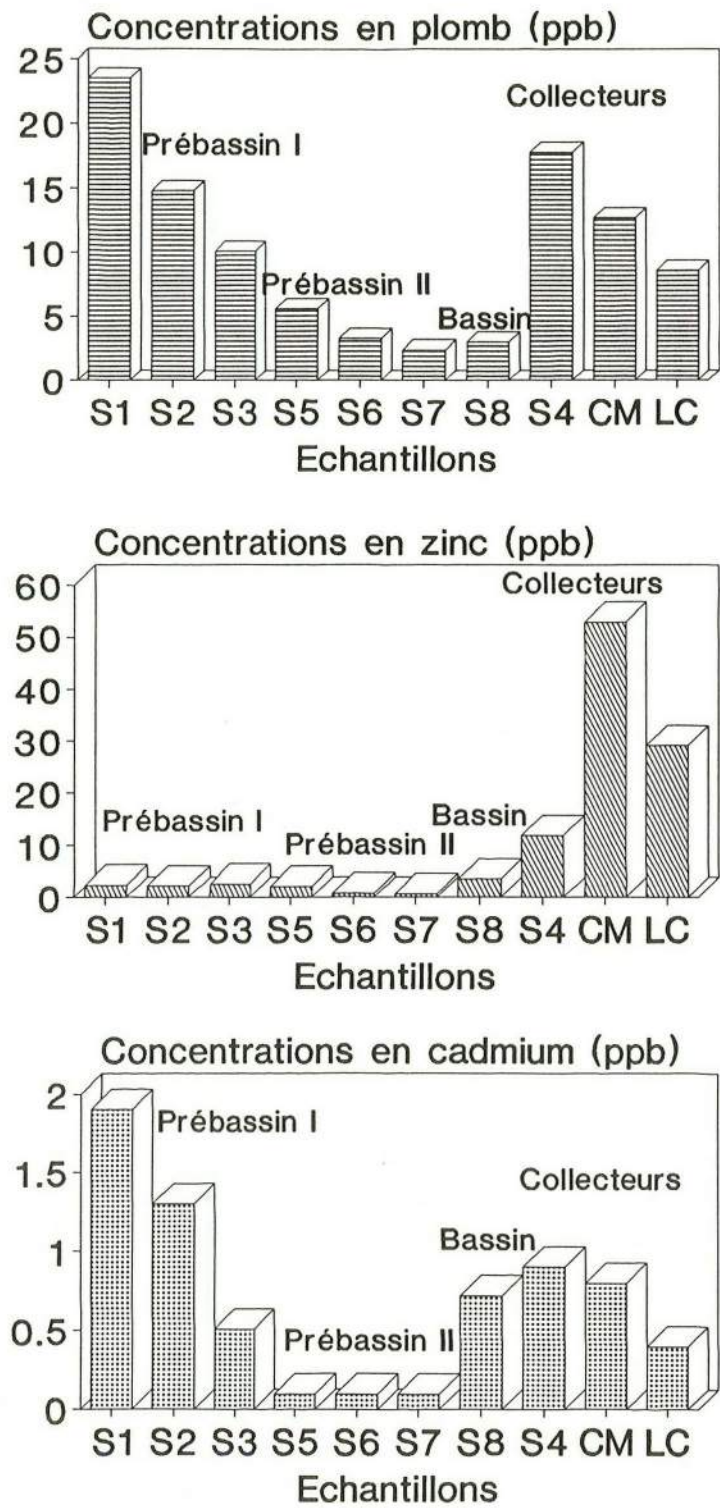
Tableau 3.4 Concentration des métaux totaux dissous en ppb (microgramme/litre) des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), pré-bassin du lac de Créteil (LC) et collecteur de la Morée (CM): moyenne \pm dispersion de 2 déterminations.

| Site | Echantillons * | Pb | Zn | Cd |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Pré-bassin I (FS) | S1 | 23,5 \pm 4,7 | 2,4 \pm 0,01 | 1,9 \pm 0,16 |
| | S2 | 14,8 \pm 0,9 | 2,2 \pm 0,4 | 1,3 \pm 0,12 |
| | S3 | 10,1 \pm 0,4 | 2,6 \pm 0,08 | 0,5 \pm 0,1 |
| | moyenne(PBI) | 10,5 | 2,4 | 1,2 |
| Pré-bassin II (FS) | S5 | 5,61 \pm 0,20 | 2,1 \pm 0,20 | 0,1 \pm 0,05 |
| | S6 | 3,30 \pm 0,79 | 0,8 \pm 0,15 | 0,1 \pm 0,01 |
| | S7 | 2,40 \pm 0,10 | 0,7 \pm 0,02 | 0,1 \pm 0,01 |
| | moyenne(PBII) | 3,40 | 1,2 | 0,1 |
| Bassin (FS) | S8 | 3,05 \pm 0,72 | 3,5 \pm 0,01 | 0,7 \pm 0,2 |
| Collecteur (FS) | S4 | 17,8 \pm 0,15 | 11,9 \pm 0,9 | 0,9 \pm 0,1 |
| L de Créteil | LC | 8,6 \pm 0,08 | 29,1 \pm 0,7 | 0,4 \pm 0,04 |
| La Morée | CM | 12,7 \pm 1,6 | 53,0 \pm 0,88 | 0,8 \pm 0,06 |

* voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

Ce tableau montre que les concentrations de métaux dans les échantillons de chaque pré-bassin sont similaires, ce qui montre la bonne homogénéisation des métaux dissous dans les pré-bassins. La figure 3.5 montre ces résultats sous forme graphique afin de pouvoir comparer plus facilement les résultats de chaque site.

Figure 3.5 Concentrations totales de métaux dissous (ppb) des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (S1 à S8), dans le pré-bassin du lac de Créteil (LC) et dans le collecteur de la Morée (CM) : voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.



Les concentrations des métaux dans le pré-bassin I sont plus élevées que celles du pré-bassin II, celle du plomb est en moyenne 4 fois plus élevée, celle du zinc est double et le cadmium est 12 fois plus concentré. Ces différences viennent probablement des apports des métaux dissous des eaux parasites (chaufferie et garage).

En ce qui concerne le bassin de la Ferme de Savigny la concentration du plomb est du même ordre de grandeur que celle du pré-bassin II; la concentration du cadmium est plus élevée mais moins concentrée que celle du pré-bassin II, et du même ordre de grandeur de celle du collecteur. Nous supposons que ce cadmium provient de la pollution atmosphérique (cf paragraphe 1.1.3.1)

Le collecteur de la Ferme de Savigny et le collecteur de la Morée (collecteurs séparatifs) présentent des concentrations de plomb très proches, 17,8 ppb et 12,7 ppb respectivement. La concentration de zinc dissous est plus élevée dans le collecteur de la Morée que dans celui de la Ferme de Savigny, 11,9 ppb.

Nous ne pouvons pas toutefois valablement comparer les concentrations des métaux dissous du collecteur avec celles du pré-bassin, d'abord parce que les échantillons d'eau du collecteur analysés correspondent à l'eau transitant au moment du prélèvement et non à l'eau ayant réellement atteint les pré-bassins lors de l'événement pluvial précédent; d'autre part, en temps sec, le bassin est alimenté par la nappe phréatique qui peut avoir un effet sur les concentrations des métaux dissous (phénomènes des précipitations ou adsorption des métaux sur les particules en suspension).

Pour avoir une idée de la qualité de l'eau du bassin de la Ferme de Savigny, nous pouvons comparer nos résultats à ceux indiqués dans le tableau 1.9, qui montre les concentrations de métaux dissous des eaux de bassin de retenue. Nous observons que le niveau du plomb dans le pré-bassin I du collecteur de la Ferme de Savigny et celui de la Morée, est supérieur aux concentrations rapportées dans les retenues de Maison Blanche (9 ppb), Tremblay (4ppb), Ville-Everard (6 ppb), Clichy s/Bois (8 ppb) et Sévigny (14 ppb). Par contre il est inférieur aux valeurs rapportées pour le bassin de la Ferme de Savigny en 1977 (19 et 6 ppb) et de la retenue des Bouillards (50 ppb). Le zinc dissous de nos échantillons se trouve à concentration plus faible que dans toutes les autres retenues, sauf pour la concentration du collecteur (17,8 ppb), plus importante que celle du bassin de la Ferme de Savigny en 1977 (14 ppb) et du bassin de Brouillards (10 ppb). La concentration de cadmium du pré-bassin I (1,2 ppb) est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans d'autres retenues, sauf pour les Brouillards (10 ppb) et le lac de Créteil (50 ppb).

Nous pouvons comparer d'autre part la concentration des métaux dissous avec les limites fixées par la Direction Européenne relative aux eaux superficielles destinées à la fabrication d'eau potable. Aucun échantillon de la Ferme de Savigny ne dépasse la valeur impérative du plomb 50 ppb, du zinc (50 ppb valeur impérative et 1 ppm valeur guide).

Les concentrations des métaux dissous sont enfin plus basses que celles caractéristiques des eaux usées; néanmoins, si nous comparons ces résultats avec les concentrations de métaux des effluents en sortie de station d'épuration ayant une efficacité de 80 % (Chebbo, 1988), le plomb dans tous nos échantillons dépasse cette concentration (1 ppb) et les échantillons du pré-bassin I, de le bassin et du collecteur dépassent la valeur de cadmium (0,46 ppb).

3.1.4 Métaux Totaux Particulaires

Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes dans la figure 3.6. Dans cette graphique nous présentons les concentrations des métaux totaux particuliers des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny auxquels, nous avons ajouté le collecteur de la Morée et le lac de Créteil.

Les concentrations de métaux particuliers dans chaque pré-bassin sont très homogènes. Les sédiments dans le pré-bassin I possèdent 3,2 fois plus de plomb, 3,1 fois plus de zinc, 5,4 fois plus de cadmium, 1,8 fois plus de fer et 1,5 fois plus de manganèse que dans le pré-bassin II. Comme pour les métaux totaux dissous cette différence pourrait être attribuée au rejets d'eaux parasites.

Le bassin présente des concentrations de métaux particuliers les plus faibles que les 2 pré-bassins, sauf pour le manganèse. Le collecteur de la Ferme de Savigny révèle même ordre de concentration de sédiments que le pré-bassin II. Les concentrations des métaux du collecteur de la Morée ressemblent à celles du pré-bassin I, avec une concentration un peu plus forte en plomb.

Les sédiments du pré-bassin du lac de Créteil présentent les concentrations en métaux les plus fortes de tous ces échantillons :

- *plomb* :

- * concentration 4,3 fois plus élevée que les sédiments du pré-bassin I,
- * 14,3 fois plus importants que dans ceux du pré-bassin II,
- * 60 fois plus concentrée que les sédiments de la Ferme de Savigny;
- *zinc* : les différences de concentration, bien que moins spectaculaires restent significativement fortes dans les rapports suivants:
 - * 2,4 fois supérieure à celle du pré-bassin I,
 - * 5,3 fois à celle du pré-bassin II,
 - * 16,8 fois à celle du bassin de la Ferme de Savigny;

- *cadmium* :

- * sa concentration est équivalente à celle du pré-bassin II,
- * mais 5 fois plus importante que dans le pré-bassin I,
- * et 8 fois plus concentrée que dans le bassin de la Ferme de Savigny.

- *fer* :

- * sa concentration est 2 fois plus élevée que celle du pré-bassin I,
- * 3 fois plus forte que celle du pré-bassin,
- * et 5 fois plus que celle du bassin de la Ferme de Savigny.

On peut faire les mêmes observations en ce qui concerne la teneur des sédiments en manganèse. La concentration de ce métal dans les sédiments du bassin est seulement deux fois moins concentrée que dans ceux du pré-bassin du lac de Créteil.

Il est intéressant d'observer sur la figure 3.6 que les sédiments plus riches en plomb, zinc et cadmium particuliers sont aussi plus concentrés en fer. Les graphiques de la figure 3.7 montrent les corrélations existant entre la concentration du fer et plomb, de cadmium et de zinc particuliers des échantillons. Ces corrélations peuvent être signe d'une source unique pour les quatre métaux toxiques ou bien du rôle de support joué par le fer dans le transport de ces métaux. Nous observons dans la graphique 3.7 qu'il existe une bonne corrélation entre le plomb et celle du fer pour la Ferme de Savigny et le collecteur de la Morée. Par contre pour le lac de Créteil on observe une forte variation de rapport probablement dû soit au fait que lac de Créteil se trouve dans autre bassin versant, soit à des sources de plomb différentes de celles la Ferme de Savigny ou du collecteur de la Morée. Les graphiques figures 3.7 et c montrent la bonne corrélation existant entre le zinc et le cadmium avec le fer particuliers. La figure 3.8 montre les corrélations entre les teneurs en métaux toxiques et celles des matières volatiles. La teneur en matière volatile est indicative de la teneur en matière organique dans les échantillons. Nous observons que les coefficients carrés de corrélations de métaux toxiques avec les concentrations du fer sont plus importantes que ceux avec les matières volatiles. Le zinc présente les coefficients de corrélations les plus importantes (0,94 avec le fer total particulier et 0,7 avec les matières volatiles). Le plomb et le cadmium possèdent les même coefficients de corrélation (0,7 avec le fer total particulier et 0,5 avec les matières volatiles).

Figure 3.6 Métaux totaux particulières dans les sédiments prélevés à la Ferme de Savigny (PBI, PBII, S4, S8), collecteur de la Morée (CM) et au pré-bassin du lac de Créteil (LC) : voir tableau 3.1 pour l'identification des échantillons .

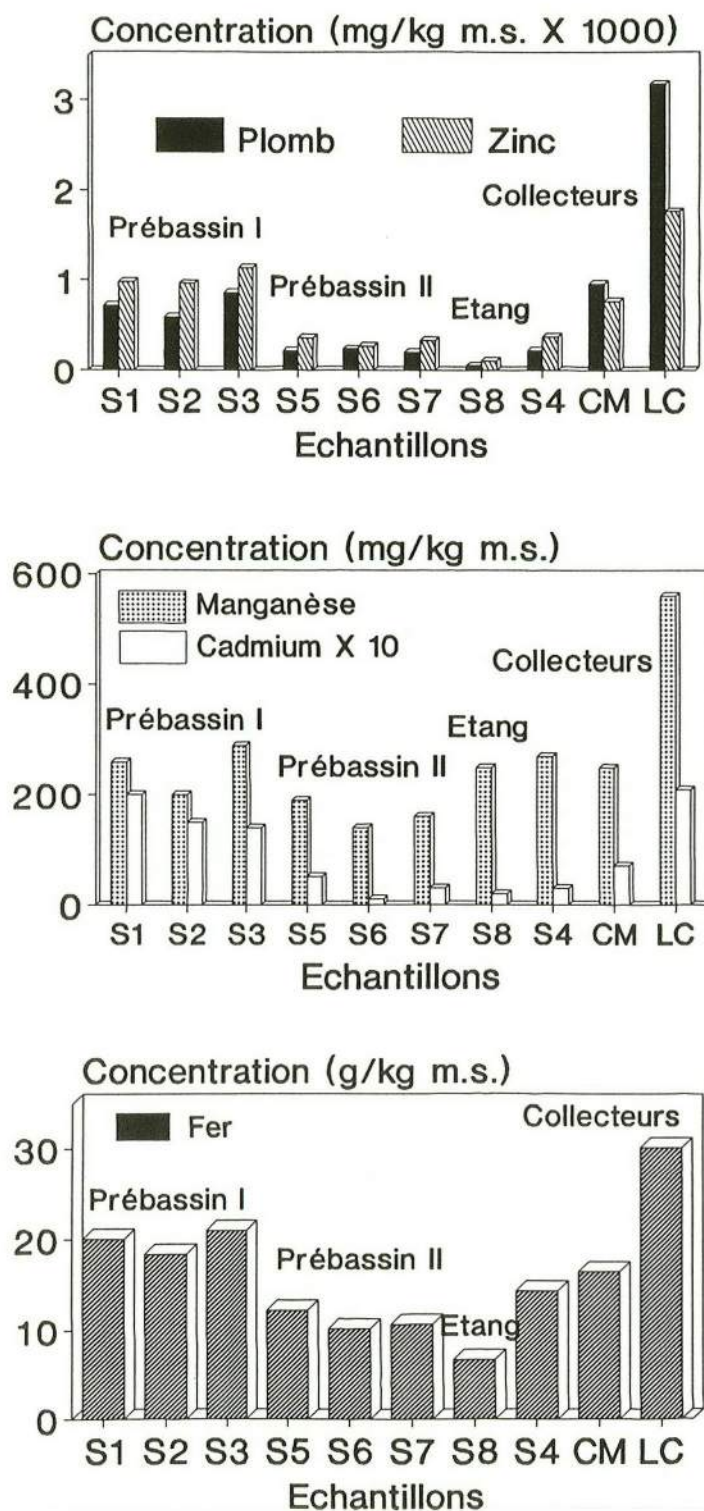


Figure 3.7 Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques, Pb, Zn et Cd et celles de Fe dans les échantillons prélevés dans le bassin de la Ferme de Savigny (FS), le pré-bassin du lac de Créteil (LC) et le collecteur de la Morée (CM).

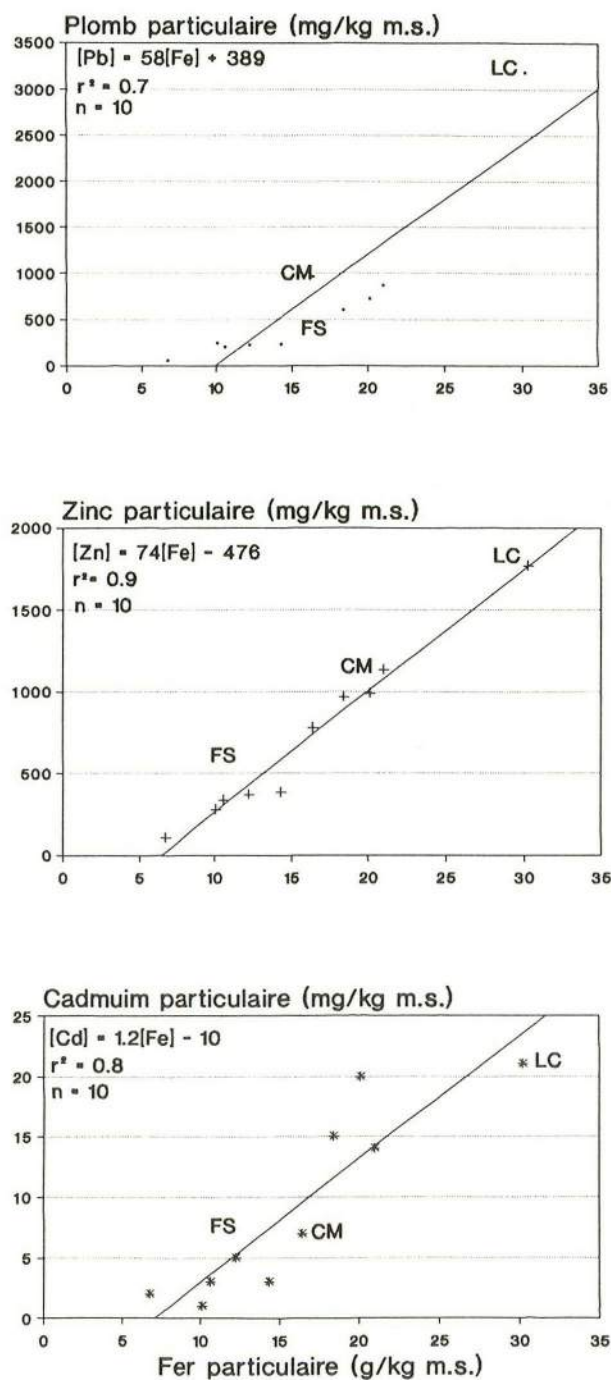
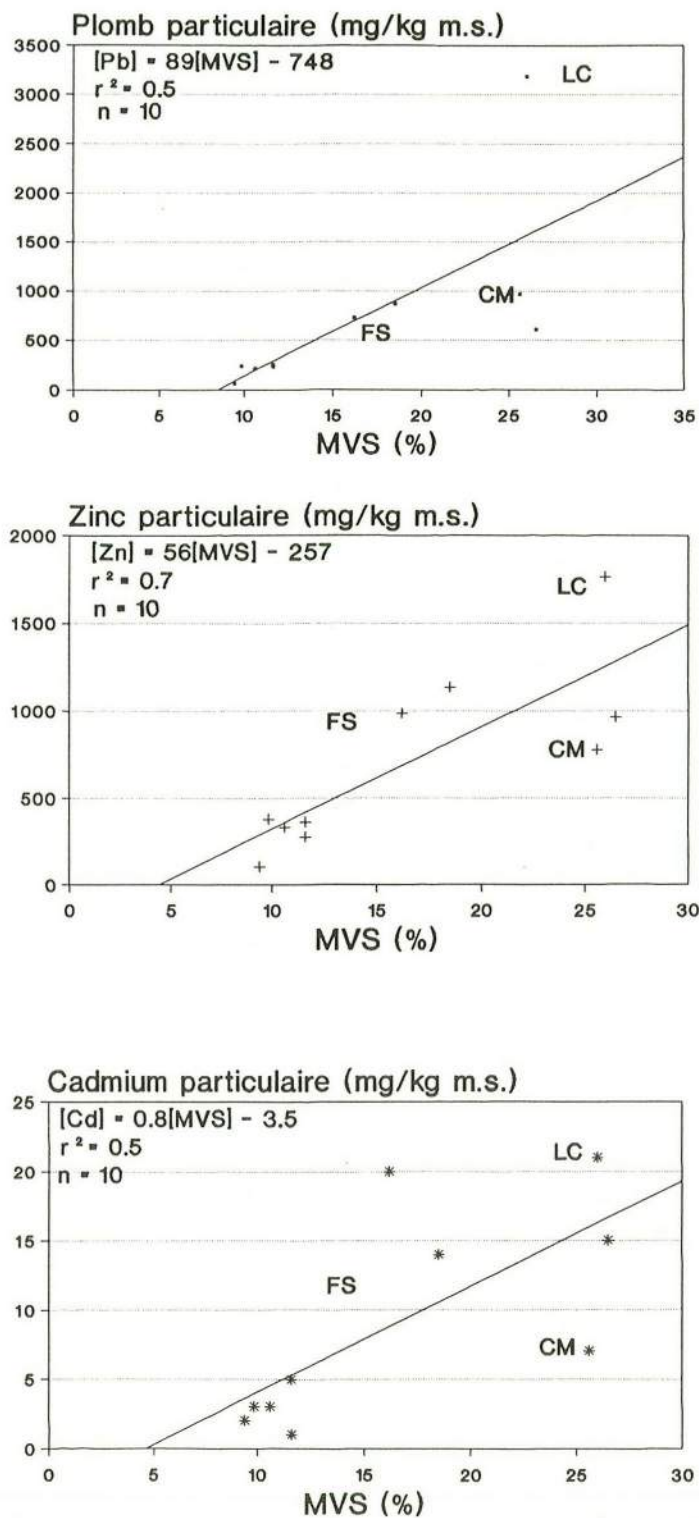


Figure 3.8 Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques, Pb, Zn et Cd et celles des matières volatiles des échantillons prélevés dans le bassin de la Ferme de Savigny (FS), le pré-bassin du lac de Créteil (LC) et le collecteur de la Morée (CM).



3.1.5 Degré de Pollution des Sédiments

Si les concentrations de métaux dissous tant dans la Ferme de Savigny, que dans le collecteur de la Morée, sont du même ordre de grandeur ou inférieures aux valeurs rapportées pour d'autres bassins de retenue, dans le cas des métaux particuliers la situation est différente.

Nous pouvons comparer les concentrations moyennes de chaque site étudié avec celles trouvées dans d'autres collecteurs (voir tableau 1.7) et bassins de retenue (voir tableau 1.10). La concentration du plomb particulaire dans les sédiments du pré-bassin I de la Ferme de Savigny (moyenne 728 mg/kg m.s.), du collecteur de la Morée et du lac de Créteil, sont plus élevées que celles des autres bassins et collecteurs unitaires. Les concentrations de plomb dans le collecteur de la Ferme de Savigny et du pré-bassin II (222 mg/kg m.s.) sont plus élevées que dans les autres retenues sauf pour le bassin de Brouillards. Le bassin de la Ferme de Savigny a une concentration de plomb particulaire plus importante que celles des bassins de Ville-Evrard (16 mg/kg m.s.), Tremblay (9 mg/kg m.s.), Sévigny (48 mg/kg m.s.) et un peu plus forte que la concentration mesurée à la Ferme de Savigny en 1977 (48 mg/kg m.s.).

En ce qui concerne les teneurs moyennes en zinc:

- * 1028 mg/kg m.s.) pour le pré-bassin I,
- * 325 mg/kg m.s. pour le pré-bassin II
- * 380 mg/kg m.s.) pour le collecteur de la Ferme de Savigny,

elles sont plus élevées que les concentrations indiquées dans le tableau 1.10 pour d'autres bassins de retenue, sauf pour celui de Brouillards en 1981 et 1986 (900 et 383 mg/kg m.s.). Les sédiments du bassin de la Ferme de Savigny sont également plus riches en zinc (105 mg/kg m.s.) que les sédiments des retenues de Ville-Evrard (38 mg/kg m.s.), Tremblay (56 mg/kg m.s.) et la Ferme de Savigny en 1977 (81 mg/kg m.s.). Les concentrations de zinc dans les collecteurs unitaires indiqués dans le tableau 1.7 sont plus élevées que celles des sites de la Ferme de Savigny et du collecteur de la Morée mais inférieures à la concentration en zinc des sédiments du lac de Créteil.

La concentration du cadmium n'est pas toujours rapportée dans le tableau 1.10, néanmoins, nous observons que la concentration moyenne en ce métal dans les sédiments du pré-bassin I (18 mg/kg m.s.) est du même ordre de grandeur que dans la retenue de Brouillards en 1981 (24 mg/kg m.s.) mais plus élevée que dans les sédiments de réseaux unitaires (de 3 à 10 mg/kg m.s.). En général nous observons une augmentation de métaux dans les sédiments du bassin de la Ferme de Savigny depuis 1977.

Le degré de contamination des sédiments est évalué par un indice de pollution qui est le rapport de la teneur mesurée à une teneur dite naturelle (teneur non influencée par des rejets), évidemment cette teneur dite naturelle dépend du site. L'Agence Seine Normandie a retenu les teneurs naturelles respectives de 30 mg/kg m.s. pour le plomb et de 100 mg/kg m.s. le zinc. A partir de ces teneurs et de valeurs d'indice de pollution I, une échelle d'estimation a été proposée :

| | |
|--------------|------------------------------|
| $I < 2$ | contamination faible |
| $2 < I < 4$ | contamination moyenne |
| $4 < I < 8$ | contamination forte |
| $8 < I < 16$ | contamination très forte |
| $I > 16$ | contamination exceptionnelle |

Le tableau 3.5 indique les valeurs de I calculées pour nos échantillons. En référence à l'échelle indiquée ci-dessus, les sédiments de ces sites se classent de la façon suivante :

a) par rapport au plomb :

- * exceptionnellement contaminés: pré-bassin I, collecteur de la Morée et prébassin du lac de Créteil,
- * fortement contaminés: pré-bassin II et collecteur de la Ferme de Savigny,
- * faiblement contaminés: Le bassin de la Ferme de Savigny;

b) par rapport au zinc :

- exceptionnellement contaminés: pré-bassin du lac de Créteil,
- fortement contaminés: pré-bassin I et collecteur de la Morée
- contamination moyenne: pré-bassin II et collecteur de la Ferme de Savigny
- faiblement contaminés: Le bassin de la Ferme de Savigny.

Tableau 3.5 Degré de pollution des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), dans le collecteur de la Morée et au pré-bassin du lac de Créteil (LC). Ces degrés de pollution sont calculés à partir des concentrations de références de l'AFBSN à savoir 30 et 100 mg/kg m.s. pour Pb et Zn respectivement.

| Sites | Echantillons * | Pb | Zn |
|--------------------|----------------|-------|------|
| Pré-bassin I (FS) | S1 | 24,0 | 9,9 |
| | S2 | 19,9 | 9,6 |
| | S3 | 28,0 | 11,3 |
| Pré-bassin II (FS) | S5 | 7,3 | 3,6 |
| | S6 | 8,1 | 2,7 |
| | S7 | 6,8 | 3,3 |
| Bassin (FS) | S8 | 1,8 | 1,0 |
| Collecteur (FS) | S4 | 7,5 | 3,8 |
| la Morée | CM | 32,0 | 7,7 |
| L. de Créteil | (LC) | 106,0 | 17,0 |

* voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

Nous pouvons d'autre part avoir une idée du degré de pollution des sédiments en comparant la teneur en métaux des sédiments avec les concentrations maximales admissibles dans les boues pour une utilisation agricole. Nous avons regroupé dans l'**annexe C** les valeurs établies en France, au Canada, pour l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) et l'Etat de New York (NYS) aux Etats Unis.

Pour le plomb, les sédiments du pré-bassin I de la Ferme de Savigny et du collecteur de la Morée dépassent la limite fixée par la France (500 mg/kg m.s.), par l'EPA (248 mg/kg m.s.), par contre le pré-bassin du lac de Créteil dépasse les limites déjà citées et même celle de NYS (1000 mg/kg m.s.).

Pour le zinc, les échantillons du pré-bassin I de la Ferme de Savigny, du collecteur de la Morée et du pré-bassin du lac de Créteil dépassent tous les valeurs retenue par l'EPA (678 mg/kg m.s.) mais restent en deça des normes française (1000 mg/kg m.s.), canadienne (1000 mg/kg m.s.) et new-yorkaises (2500 mg/kg m.s.).

Pour le cadmium, le pré-bassin I de la Ferme de Savigny et le prébassin du lac de Créteil ne dépassent pas les limites fixées en France (20 mg/kg m.s.), au Canada (20 mg/kg m.s.), à NYS (25 mg/kg m.s.), par contre tous les échantillons dépassent le seuil imposé par l'EPA (8 mg/kg m.s.).

En ce qui concerne une utilisation non-agricole, pour le plomb seulement les

sédiments du pré-bassin du lac de Créteil dépassent le maximum autorisé par l'EPA (1600 mg/kg m.s.) et par NYS (1000 mg/kg m.s.). Aucun échantillon ne dépasse les limites maximales établies pour le zinc et le cadmium.

3.1.6 Répartition des métaux dissous

Nous rappelons que nous avons utilisé un schéma de spéciation des métaux dissous qui comportent trois fractions : fraction électroactive, fraction labile et fraction stable (Fig. 1.13). Le tableau 3.6 présente les pourcentages de chaque métal dans chaque fraction des échantillons de la Ferme de Savigny et du collecteur de la Morée. Nous avons représenté ces résultats sous forme de graphique sectoriel (camembert) l'**annexe D** présente en détail tous ces résultats. Les résultats obtenus sur chaque site sont très proches, pour notre discussion nous avons donc calculé les moyennes pour chacun d'eux et les graphiques sectoriels correspondants sont présentés dans les figures 3.9 et 3.10.

Tableau 3.6 Répartition des métaux dissous dans les échantillons de la Ferme de Savigny (FS) et du collecteur de la Morée (CM) (%): voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé.

| Site | Echan * | Electroactive | | | Labile | | | Stable | | |
|-----------------|---------|---------------|------|------|--------|------|-------|--------|-------|-------|
| | | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd |
| Préb I (FS) | S1 | 25,2 | 0,0 | 0,0 | 58,1 | 37,5 | 47,3 | 16,2 | 62,0 | 52,7 |
| | S2 | 11,5 | 0,0 | 0,0 | 54,0 | 80,8 | 69,2 | 33,9 | 19,1 | 30,8 |
| | S3 | 17,5 | 0,0 | 0,0 | 62,9 | 73,0 | 60,0 | 19,6 | 26,9 | 40,0 |
| Préb II (FS) | S5 | 26,9 | 0,0 | 0,0 | 56,1 | 47,6 | 0,0 | 17,1 | 52,3 | 100,0 |
| | S6 | 34,2 | 0,0 | 0,0 | 35,1 | 0,0 | 0,0 | 30,0 | 100,0 | 100,0 |
| | S7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 74,1 | 0,0 | 0,0 | 25,8 | 100,0 | 100,0 |
| Bassin (FS) | S8 | 68,1 | 37,1 | 28,5 | 6,5 | 34,2 | 14,2 | 25,2 | 28,5 | 57,1 |
| Collec (FS) | S4 | 20,0 | 12,0 | 55,5 | 43,7 | 82,8 | 11,1 | 36,1 | 5,9 | 33,4 |
| La Morée | CM | 18,0 | 10,1 | 0,0 | 54,5 | 84,5 | 100,0 | 27,4 | 5,4 | 0,0 |

* voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

3.1.6.1 Le Plomb dissous

Nos résultats montrent que dans le pré-bassin I de la Ferme de Savigny, le plomb dissous se trouve principalement dans la fraction labile (58,3 %), suivi de la fraction stable (23,2 %) et dans une proportion non négligeable (18,0 %) dans la fraction électroactive. En effet, le plomb est le seul métal qui se trouve de façon importante dans cette fraction. Dans le pré-bassin II sa répartition est pratiquement la même que dans le pré-bassin I avec un maximum de 55,1 % dans la fraction labile, 24,3 % dans la fraction stable et finalement 23,3 % dans la fraction électroactive.

Dans le bassin de la Ferme de Savigny la situation est significativement différente, le plomb dissous se trouve principalement dans la fraction électroactive (68,1 %), puis dans la fraction labile (25,2 %) et enfin dans la fraction stable (25,2 %).

Le plomb dissous dans le collecteur de la Ferme de Savigny se trouve réparti à peu près de la même façon que dans les pré-bassins avec la fraction labile prépondérante (43,7 %), suivie de la fraction stable (36,1 %) et finalement de la fraction électroactive (20,0 %). De même, le plomb dissous dans le collecteur de la Morée se présente principalement dans la fraction labile (54,5 %), suivie de la fraction stable (27,4 %) et de la fraction électroactive (18 %).

En conclusion, le plomb se trouve distribué principalement dans la fraction labile, sauf pour le bassin où la fraction électroactive est la plus importante. Dans les pré-bassins et dans les collecteurs, il existe probablement des ligands organiques et inorganiques qui forment avec le plomb des complexes de stabilité moyenne qui font diminuer la fraction électroactive. Il est difficile d'expliquer pourquoi dans le bassin on trouve plus de plomb électroactif que dans les autres échantillons : le bassin est un système qui reçoit des apports de plomb à la fois des pré-bassins, mais vraisemblablement aussi de la nappe phréatique et de l'atmosphère: le plomb est probablement soumis à des réactions qui permettent la formation de complexes moins stables. Si nous considérons les eaux du bassin de la Ferme de Savigny comme une eau douce à pH d'environ 8, il est possible que le plomb dissous se trouve principalement sous la forme de carbonate (Turner et al., 1981).

3.1.6.2 Le zinc dissous

Dans le pré-bassin I de la Ferme de Savigny, le zinc dissous se trouve pour la plus forte proportion (63,7 %) dans la fraction labile; il en est de même, d'ailleurs, dans les autres sites sauf pour le pré-bassin II où c'est la fraction stable qui a la teneur la plus importante (84 %); la proportion dans la fraction stable du pré-bassin I est de 36 % et elle est nulle dans la fraction électroactive, ce qui signifie que le zinc forme des complexes très stables dans les deux pré-bassin.

Dans le bassin de la Ferme de Savigny, le zinc dissous est distribué de façon plus homogène entre la fraction électroactive (37,1 %), la fraction labile (34,2 %) et la fraction stable (28,5 %), probablement parce que le zinc vient plutôt de sources naturelles (nappe phréatique) que d'apports anthropogènes.

Dans les collecteurs, le zinc se trouve principalement dans la fraction labile, (Ferme de Savigny 83,8 % et Morée) 84,5 %. Il semble que dans ces collecteurs existent des substances organiques et inorganiques capables de former des complexes avec le zinc de façon importante mais de stabilité moyenne. La fraction électroactive dans ces deux collecteurs est de 12 % à Savigny et 10,1 % à la Morée, et la fraction stable est toujours la plus faible 5,9 % dans le collecteur de la Ferme de Savigny et 5,2 % dans le collecteur de la Morée.

En conclusion le zinc dissous se trouve de façon prépondérante dans la fraction labile sauf pour le pré-bassin II de la Ferme de Savigny où c'est dans la forme stable que la teneur est la plus importante. D'autre part le zinc dissous dans les rejets des collecteurs est plus biodisponible que dans les autres sites.

3.1.6.3 Le cadmium dissous

Le cadmium dissous dans le pré-bassin I de la Ferme de Savigny se trouve distribué de la même façon que le zinc, avec la fraction labile et la fraction stable comme les plus importantes (respectivement 58,8 % et 41,1 %). Par contre dans le pré-bassin II, le cadmium se trouve totalement dans la fraction stable (100 %): peut-être ce métal forme-t-il des complexes encore plus stables que le zinc dans ce pré-bassin (l'eau y est plus stagnante).

Dans le bassin de la Ferme de Savigny, le cadmium dissous se trouve principalement dans la fraction stable (57,1 %), suivie de la fraction électroactive avec 28,5 % et pour seulement 11,1 % dans la fraction labile. Dans le collecteur de la Morée la totalité du cadmium se trouve dans la fraction labile, cela est probablement dû,

Figure 3.9 Répartition des métaux dissous dans le pré-bassin I, pré-bassin II et le bassin de la Ferme de Savigny en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

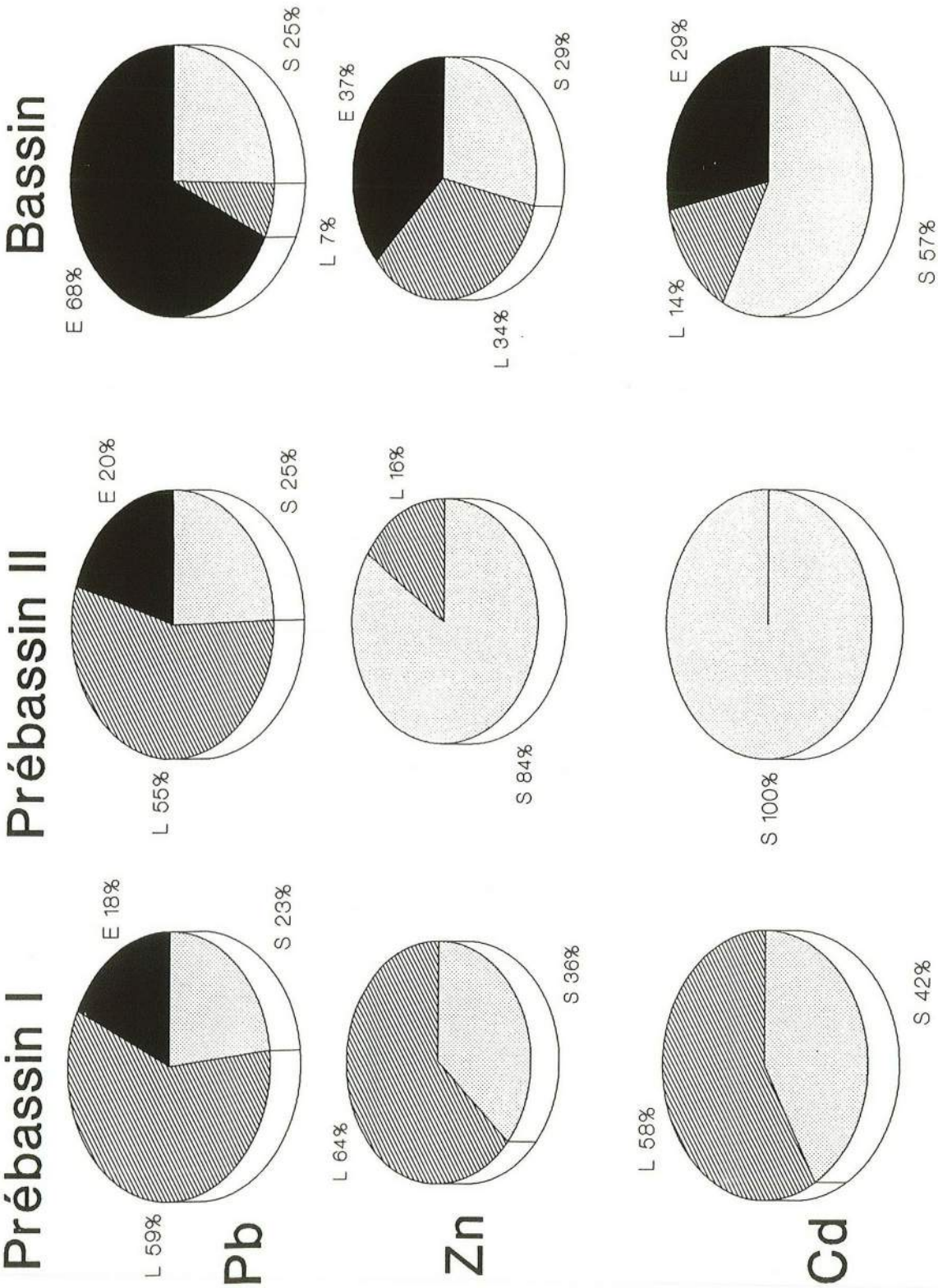
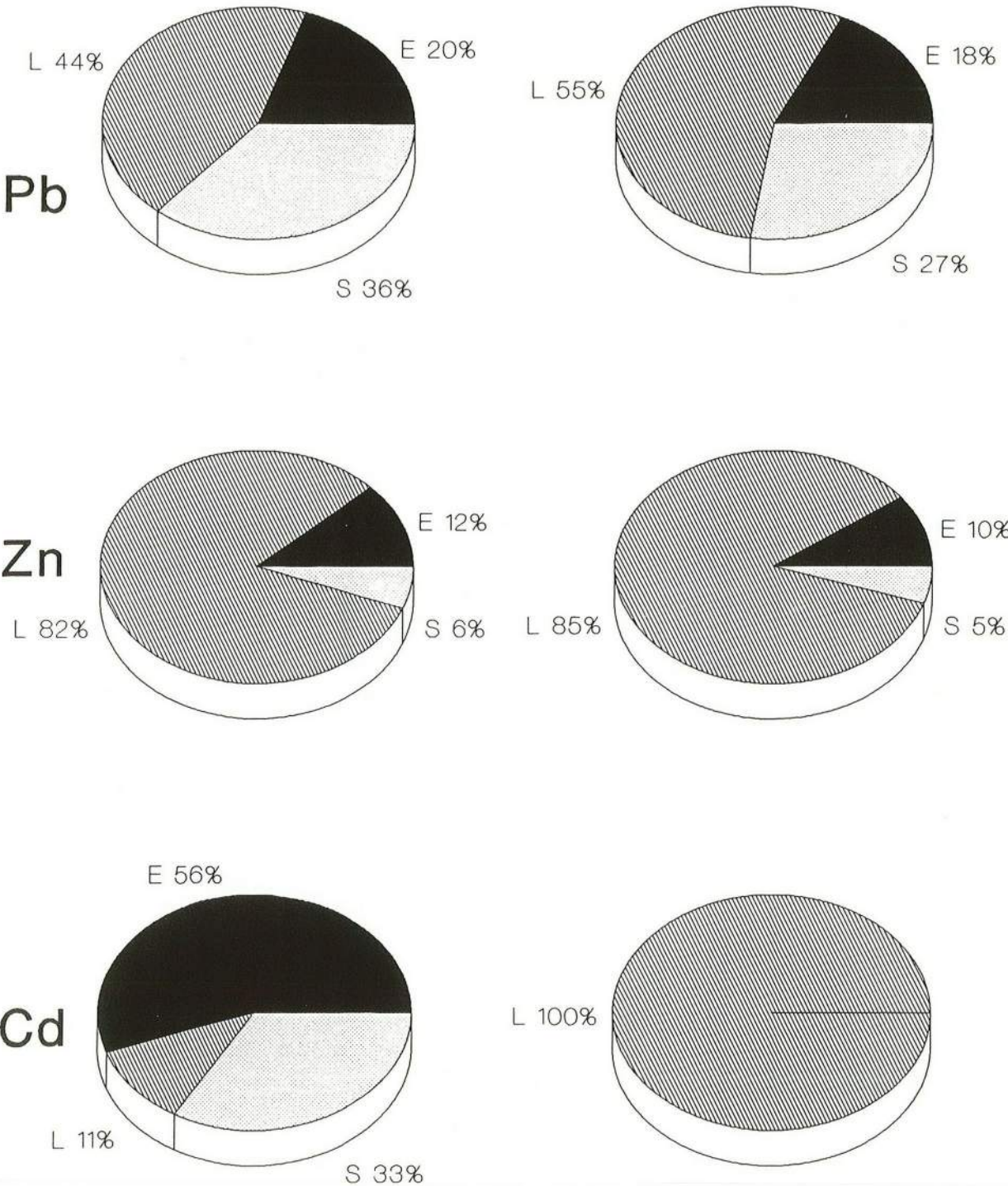


Figure 3.10 Répartition des métaux dissous dans les collecteurs de la Ferme de Savigny et de la Morée en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

Collecteur de la Ferme de Savigny Collecteur de la Morée



E: Frac. Electroactive L: Frac. Labile S: Frac. Stable

pour ce métal, à la présence de ligands organiques avec des fonctions hydroxyles et azotées en plus de ligands inorganiques. Il est difficile de tirer une conclusion générale de la spéciation du cadmium, car il semble que le comportement de ce métal dépende plus que pour les autres métaux des caractéristiques des sites.

3.1.6.4 Conclusions de la spéciation des métaux dissous

Nos résultats quant à la toxicité des métaux dissous nous amènent à considérer la fraction toxique biodisponible comme la somme des fractions électroactive et labile, d'où le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 Fraction biodisponible des métaux des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS) et dans le collecteur de la Morée (CM): cette fraction est la somme des fractions électroactive et labile dissoutes(%).

| Sites | Pb | Zn | Cd |
|--------------------|------|------|-------|
| Pré-bassin I (FS) | 76,3 | 63,7 | 58,8 |
| Pré-bassin II (FS) | 75,4 | 15,8 | 0,0 |
| Bassin (FS) | 74,6 | 71,2 | 42,7 |
| Collecteur (FS) | 63,7 | 94,8 | 66,6 |
| La Morée (CM) | 72,5 | 94,6 | 100,0 |

Ce tableau montre la répartition à peu près égale du plomb dissous biodisponible (72,5 %) sur tous les sites. Il met par contre en évidence les écarts constatés en ce qui concerne le zinc totalement biodisponible (95 %) dans les collecteurs de la Ferme de Savigny et de la Morée alors qu'il ne l'est que pour 71 et 64 % dans le bassin et le pré-bassin I et seulement 16 % dans le pré-bassin II.

Il est important de voir que dans le pré-bassin II de la Ferme de Savigny la proportion de zinc et de cadmium biodisponible est très basse: dans ce pré-bassin, ces métaux forment des complexes stables qui font diminuer drastiquement leur biodisponibilité. Le fait de stocker l'eau dans ce pré-bassin produit donc un effet très bénéfique pour le bassin et en général pour le système d'assainissement. Il serait intéressant de faire un suivi plus minutieux du comportement de ce pré-bassin et d'étudier la possibilité de l'aménager pour augmenter sa capacité d'épuration et éventuellement sa capacité de stockage.

Bien que les concentrations de métaux dissous ne dépassent pas les limites fixées par les normes, ces métaux se trouvent néanmoins en proportion importante sous formes plus ou moins biodisponibles pour provoquer des intoxications chroniques.

Il serait prudent d'éviter que les eaux du pré-bassin continuent à être rejetées directement vers le réseau pluvial et dans la Seine vu leur importante concentration en métaux biodisponibles. Il semble indispensable d'éliminer l'arrivée des eaux parasites pour protéger le bassin et le réseau pluvial, car il ne faut pas oublier que les eaux des pré-bassin et celles des collecteurs continuent leur parcours dans le réseau et se rejettent finalement en Seine sans aucun traitement.

Il serait intéressant de comparer les charges de métaux biodisponibles par temps sec et par temps de pluie, ainsi que les charges qui traversent le bassin et l'efficacité d'épuration des pré-bassins, surtout du pré-bassin II. Mais pour faire cette évaluation il faudrait équiper le bassin pour pouvoir mesurer les volumes d'eau qui entrent et qui sortent de la retenue ainsi que le volume qui circule dans le collecteur. En temps sec il serait important de mesurer les charges métalliques toxiques apportées par les eaux parasites et par l'eau en sortie de bassin, de façon à pouvoir évaluer calculer les

apports autres que ceux du collecteur.

3.1.7 Répartition des métaux particuliers

Nous rappelons que le schéma de spéciation des métaux particuliers comporte 5 fractions: *fraction échangeable*, *fraction acido-soluble*, *fraction réductible*, *fraction oxydable* et *fraction résiduelle* (figure 1.2). Nous avons effectué la spéciation du plomb, zinc, cadmium, fer et manganèse particuliers sur les solides prélevés dans les sites suivants : S1 et S2 du pré-bassin I, S5 et S7 du pré-bassin II, bassin de la Ferme de Savigny, le collecteur de la Morée et le lac de Créteil. Les résultats se trouvent détaillés dans l'**annexe E** sous formes de tableau et graphiques.

Nous observons dans ces résultats que les distributions géochimiques de chaque métal dans les échantillons de chaque site sont très proches. Nous avons donc calculé les résultats moyens de chaque métal dans chaque fraction afin d'obtenir un profil de spéciation des métaux par site, ce qui facilite l'étude. Les résultats se trouvent présentés dans le tableau 3.8 et sous forme graphique dans les figures 3.11, 3.12 et 3.13.

3.1.7.1 Le Plomb particulier

Nous observons que le plomb particulier dans tous les échantillons de la Ferme de Savigny (pré-bassin I, Pré-bassin II et collecteur) se trouve dans la fraction acido-soluble avec un pourcentage moyen d'environ 61,8 %, suivie par la fraction réductible avec un pourcentage moyen de 16,4 %. La fraction échangeable et la fraction oxydable se trouvent respectivement avec 10,3 et 8,5 %. La fraction résiduelle a la plus basse teneur en plomb particulier avec un pourcentage de 2,8 %.

Le plomb particulier dans le collecteur de la Morée se trouve principalement dans la fraction oxydable (73,2 %), suivie de la fraction acido-soluble avec 13,1 % et de la fraction résiduelle avec 12,4 %; absent dans la fraction échangeable. Dans ce collecteur existe probablement beaucoup de matière organique avec laquelle le plomb peut former des complexes.

La fraction la plus importante pour le plomb dans le lac de Créteil est la fraction réductible (81,1 %), suivie de la fraction oxydable (12,8 %) et de la fraction résiduelle (5,9 %) et enfin de la fraction échangeable (0,2 %) pratiquement négligeable.

En conclusion **pour le plomb particulier**, on observe que la fraction échangeable et résiduelle sont les moins importantes, **que la fraction oxydable** l'est un peu **plus sauf pour le collecteur de la Morée**; quand aux fractions les plus importantes elles passent de la fraction acido-soluble pour la Ferme de Savigny à la fraction oxydable pour le collecteur de la Morée et à la fraction réductible pour le pré-bassin du lac de Créteil. Le classement en ordre décroissant des teneurs en plomb particulier permet de constater leur liaison étroite avec l'origine des échantillons:

Ferme de Savigny :

fraction acido-soluble > réductible > échangeable > oxydable > résiduelle

Pré-bassin du lac de Créteil :

fraction réductible > oxydable > résiduelle > > échangeable > > acido-soluble

Collecteur de la Morée :

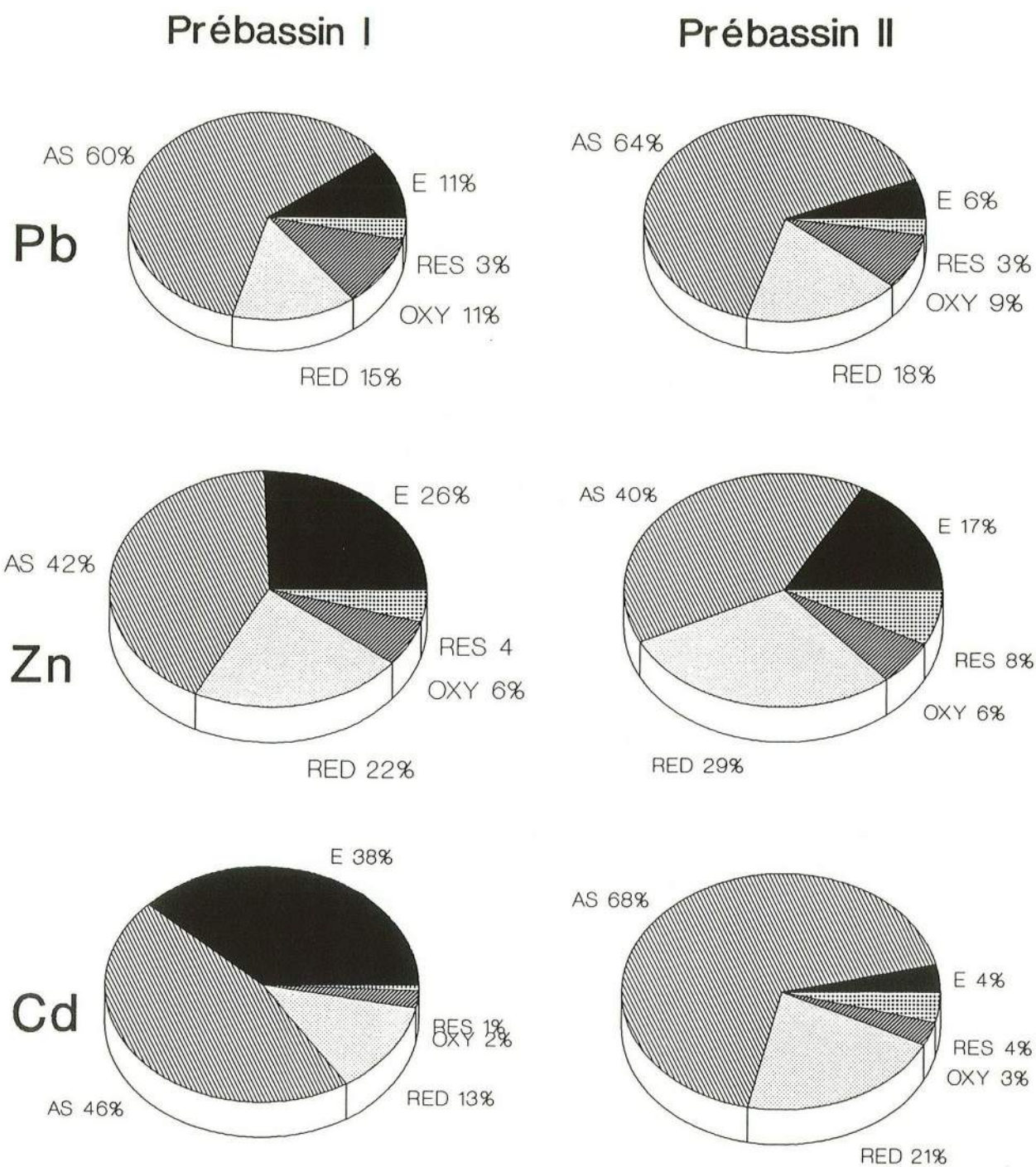
fraction oxydable > acido-soluble > réductible = fraction résiduelle > fraction échangeable.

Nous n'avons pas connaissance de travaux antérieurs de spéciation géochimique des métaux particuliers en bassin de retenue et dans les solides transportés par les collecteurs et ne pourrions donc pas les comparer avec les résultats présentés ci-dessus.

Tableau 3.8 Répartition des métaux particuliers (mg/kg m.s.) dans les échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), collecteur de la Morée et pré-bassin du lac de Créteil (LC): voir figure 1.2 le principe de protocole utilisé.

| Sites : | Préb I(FS) | Préb II (FS) | Bassin (FS) | Coll (FS) | Morée | Créteil (LC) |
|------------------|------------|--------------|-------------|-----------|-------|--------------|
| Plomb | | | | | | |
| Echangeable | 65,0 | 15,5 | 8 | 17 | 0 | 7 |
| Acido-Soluble | 481,0 | 154,0 | 28 | 160 | 22 | 6 |
| Réductible | 112,5 | 43,5 | 7 | 45 | 82 | 2945 |
| Oxydable | 88,5 | 21,0 | 3 | 20 | 526 | 461 |
| Résiduelle | 25,5 | 6,5 | 0 | 14 | 89 | 212 |
| Zinc | | | | | | |
| Echangeable | 233,8 | 73,9 | 11 | 32 | 4,7 | 5 |
| Acido-Soluble | 425,7 | 154,0 | 45 | 204 | 71,0 | 73 |
| Réductible | 227,8 | 95,9 | 29 | 113 | 472,3 | 1295 |
| Oxydable | 64,7 | 20,2 | 9 | 26 | 316,9 | 81 |
| Résiduelle | 43,9 | 25,5 | 27 | 31 | 43,5 | 196 |
| Cadmium | | | | | | |
| Echangeable | 5,13 | 0,08 | 0,46 | 0,05 | 0,05 | 0,0 |
| Acido-Soluble | 6,93 | 1,71 | 0,05 | 1,71 | 0,00 | 0,0 |
| Réductible | 1,96 | 0,74 | 0,41 | 1,27 | 4,81 | 5,9 |
| Oxydable | 0,35 | 0,10 | 0,11 | 0,09 | 0,70 | 1,9 |
| Résiduelle | 0,12 | 0,12 | 0,62 | 0,00 | 0,04 | 9,2 |
| Fer | | | | | | |
| Echangeable | 585 | 336 | 3 | 784 | 1103 | |
| Acido-Soluble | 4069 | 2267 | 1090 | 1452 | 4541 | |
| Réductible | 2161 | 1278 | 549 | 1464 | 1523 | |
| Oxydable | 1312 | 813 | 601 | 809 | 2512 | |
| Résiduelle | 13255 | 8656 | 5672 | 13189 | 7239 | |
| Manganèse | | | | | | |
| Echangeable | 55,0 | 41,7 | 38,7 | 78 | 55 | |
| Acido-Soluble | 73,1 | 49,8 | 194,3 | 77 | 101 | |
| Réductible | 26,5 | 20,5 | 33,5 | 26 | 74 | |
| Oxydable | 9,1 | 6,4 | 5,2 | 7 | 25 | |
| Résiduelle | 86,2 | 66,2 | 28,4 | 118 | 77 | |

Figure 3.11 Répartition moyenne des Métaux Particulaires des pré-bassin I et II de la Ferme de Savigny (%) en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Fra. Résiduelle

Figure 3.12 Répartition moyenne des métaux particuliers des collecteurs de la Ferme de Savigny et de la Morée (%) en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.

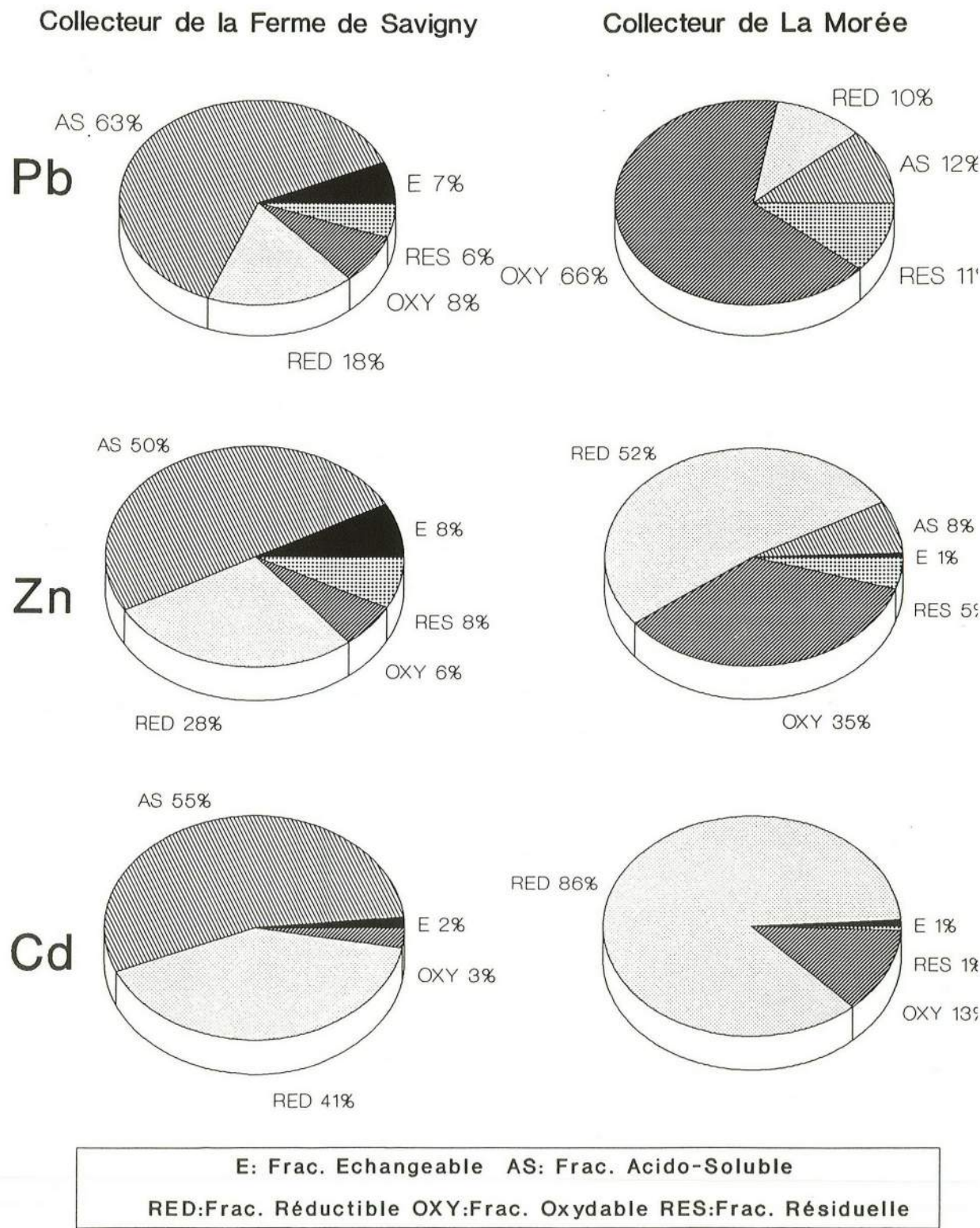
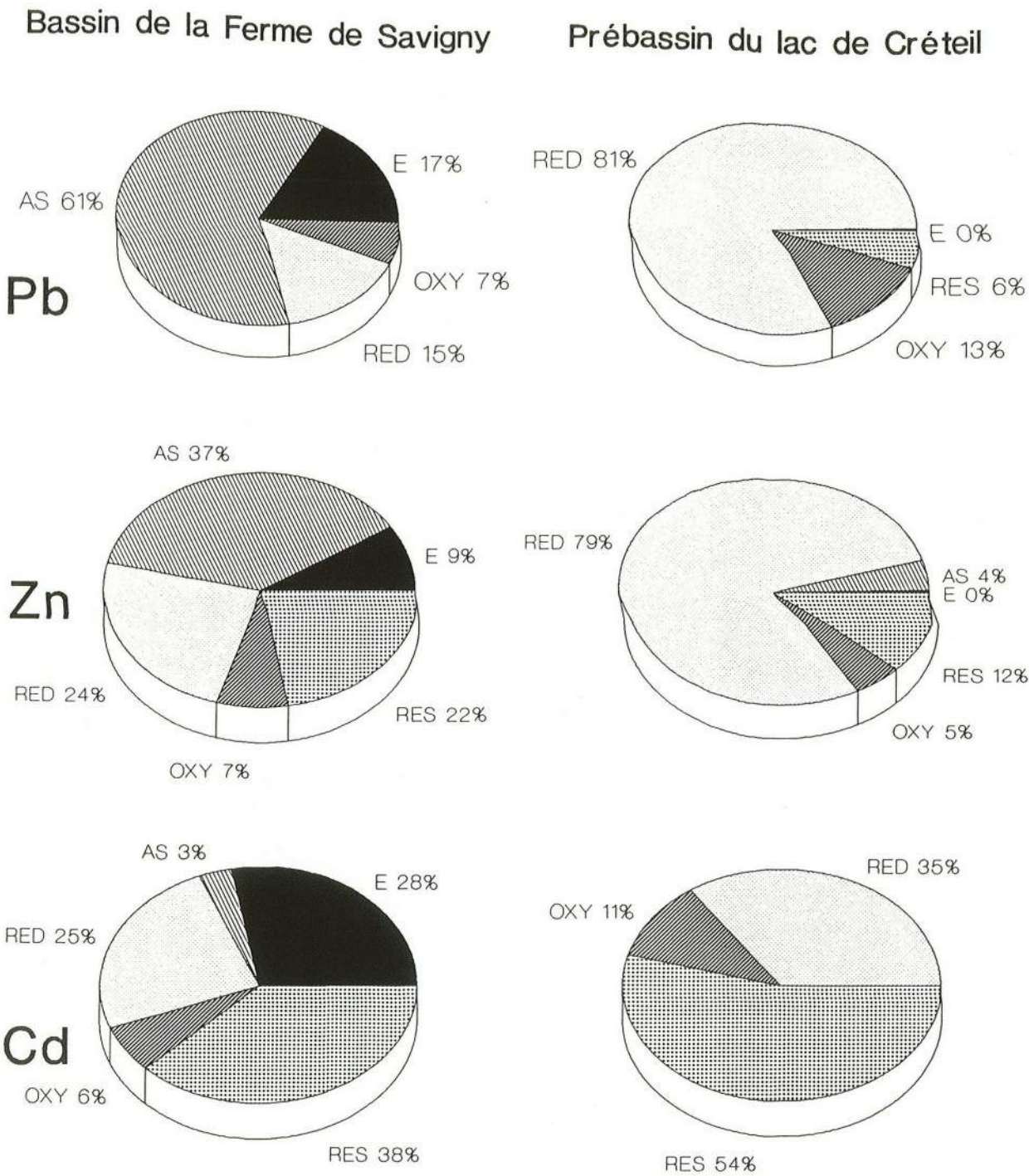


Figure 3.13 Répartition moyenne des métaux particuliers du bassin de la Ferme de Savigny et du pré-bassin du lac de Créteil (%) en utilisant le protocole schématisé dans la figure 1.2.



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

3.1.7.2 Le Zinc particulaire

Le zinc particulaire suit à peu près le même comportement que le plomb. La fraction la plus importante dans la Ferme de Savigny est la fraction acido-soluble avec un pourcentage moyen de 42,5 %, (un peu moins que dans le cas du plomb), suivie de la fraction réductible avec 25,6 %, légèrement supérieure à celle du plomb. La proportion du zinc dans la fraction oxydable varie entre 6,2 et 7,4 % avec une moyenne de 6,5 %. La fraction échangeable est plus importante dans le pré-bassin I (25,6 %), que dans le pré-bassin II (16,9 %); dans le bassin cette fraction est de 9,1 % et dans le collecteur elle est de 7,9 %. Il existe probablement dans le bassin et dans le collecteur plus de sels de calcium, de magnésium ou de sodium qui peuvent faire concurrence au zinc pour les sites d'échange cationique. C'est dans la fraction résiduelle des échantillons de la Ferme de Savigny que la proportion en Zn est la plus faible sauf pour le bassin où cette proportion atteint 22,3 %. On peut dire que les pré-bassins I et II et le collecteur ont la même répartition géochimique du zinc.

La fraction la plus importante dans le collecteur de la Morée et dans le lac de Créteil est la fraction réductible avec respectivement 52 % et 78,5 % . La fraction oxydable dans le collecteur de la Morée est elle aussi significative avec 34,9 %, les autres fractions sont moins importantes: 7,8 % pour la fraction réductible, 4,8 % pour la fraction échangeable. Dans le lac de Créteil la fraction résiduelle est de 11,9 %, les fractions acido-soluble et oxydable de 4 % environ et la fraction échangeable est négligeable.

En conclusion, le zinc se trouve principalement dans la fraction acido-soluble à la Ferme de Savigny, dans la fraction réductible dans le collecteur de la Morée et surtout dans le lac de Créteil. Les ordres de répartition décroissants du zinc particulaire sont donc, comme pour le plomb étroitement liés à l'origine des échantillons

Ferme de Savigny :

fraction acido-soluble > réductible > échangeable > oxydable > résiduelle;

Collecteur de la Morée :

fraction réductible > oxydable > acido-soluble > réductible > échangeable;

Lac de Créteil :

fraction réductible > résiduelle > acido-soluble > > échangeable

Le zinc dans les sédiments du collecteur de la Morée et du lac de Créteil est lié à des "sites de fixation" des sédiments à travers des liaisons plus stables. Ces liaisons sont probablement avec les fonctions hydroxyles de la matière organique, des oxo-hydroxydes très actifs ou des argiles. Les proportions de matière volatile (matière organique) des sédiments du collecteur de la Morée et du lac de Créteil sont plus importantes dans ces sédiments que dans ceux de la Ferme de Savigny, ceci pourrait expliquer le comportement similaire du zinc dans le collecteur de la Morée et Lac de Créteil (Tableau 3.3).

3.1.7.3 Le Cadmium particulaire

La distribution du cadmium particulaire est plus hétérogène. Dans les pré-bassin I, II et dans le collecteur de la Ferme de Savigny les fractions les plus importantes sont l'acido-soluble (56 % en moyenne) et la réductible (25 % en moyenne). Dans le pré-bassin II et dans le bassin la fraction échangeable est remarquable avec respectivement 38 et 28 %.

La fraction oxydable est toujours faible variant de 2,5 à 6,5 %, quant à la fraction résiduelle, elle est importante que dans le bassin de la Ferme de Savigny où elle atteint 37,6 %.

Le cadmium particulaire dans le collecteur de la Morée se trouve principalement dans la fraction réductible (85,9 %) et dans la fraction oxydable (12,5 %); dans les autres fractions sa concentration est négligeable.

Dans le pré-bassin du lac de Créteil, le cadmium particulaire se trouve

principalement dans la fraction résiduelle (54,2 %), suivie de la fraction réductible (35 %) et la fraction oxydable (11 %), néanmoins, Bussy (1990) a trouvé plus récemment 80 % du cadmium dans la fraction acido-soluble et moins de 15 % dans la fraction résiduelle (Bussy, 1990).

En résumé le cadmium particulaire se trouve principalement dans la fraction acido-soluble et dans la fraction réductible c'est à dire des fractions relativement mobiles et les ordres de répartition décroissante sont plus homogènes pour le plomb et le zinc:

Ferme de Savigny :

pré-bassin I et le bassin:

fraction acido-soluble > échangeable > réductible > oxydable > résiduelle

pré-bassin II et collecteur:

fraction acido-soluble > réductible > échangeable > oxydable > résiduelle

Collecteur de la Morée :

fraction réductible > > oxydable > échangeable = résiduelle

Prébassin du lac de Créteil :

fraction résiduelle > > réductible > oxydable.

3.1.7.4 Le Fer particulaire

Bien que le fer soit un métal peu toxique, nous avons réalisé sa spéciation géochimique car il peut fixer, accumuler et transporter les métaux lourds dans les particules. Les associations des métaux avec le fer peuvent être relativement stables.

Le fer particulaire à la Ferme de Savigny se trouve principalement dans la fraction résiduelle, en pourcentage moyen de 68,2 %, suivie de la fraction acido-soluble avec un pourcentage moyen de 14,5 %, la fraction réductible moyenne en contenant 8,8 %, la fraction oxydable moyenne 6,1 % et finalement la fraction échangeable 2,3 %.

Le collecteur de la Morée présente une répartition peu différente. La fraction la plus importante est la fraction résiduelle avec 42,8 %, suivie de la fraction acido-soluble avec 26,8 %, de la fraction oxydable avec 14,8 %, de la fraction réductible avec 9 % et de la fraction échangeable avec 6,5 %.

Le fer particulaire se trouve donc principalement dans la fraction résiduelle dans tous les échantillons. Cette fraction est reconnue comme ayant une structure stable, plusieurs auteurs la considèrent comme la fraction cristalline du solide, nous la prenons simplement pour la fraction la plus résistante. La fraction résiduelle peut représenter les formes cristallines ou micro cristallines du fer.

Il est intéressant d'observer que dans le collecteur de la Morée la fraction résiduelle est plus faible que celle de la Ferme de Savigny :

a) Dans le premier échantillon, le fer forme probablement des produits semi-cristallins ou bien des colloïdes en état fortement polymérisés. La surface de ce type de fer est certainement plus active et elle est capable de former des complexes plus stables avec les métaux toxiques: ceci pourrait expliquer pourquoi dans les solides de ce collecteur nous trouvons les métaux dans des fractions plus résistantes, le plomb dans la fraction oxydable, le zinc et le cadmium dans la fraction réductible et seulement de très faibles quantités dans les fractions acido-soluble et échangeable.

b) Dans la deuxième série d'échantillons le fer est plus cristallin et moins réactif, et forme probablement à sa surface des liaisons moins fortes: nous observons que dans ce site la plus grande partie de plomb, zinc et cadmium se trouve dans la fraction acido-soluble probablement co-précipités avec les oxo-hydroxydes de fer. Nous n'avons pas les résultats de la spéciation du fer dans le pré-bassin du lac de Créteil, mais

vu la forte concentration de fer total dans cet échantillon, même avec un pourcentage cristallisé important, il restera toujours une proportion de fer non cristallisé suffisamment réactive pour former des liaisons plus stables comme celles des sites réductibles et même résiduels: le plomb se présente essentiellement dans les fractions réductible et oxydable, le zinc dans les fractions réductibles et résiduelles et le cadmium dans les fractions résiduelle et réductible.

3.1.7.5 Le Manganèse particulaire

Le manganèse, comme le fer, n'est pas toxique, mais lui aussi peut servir de support pour l'accumulation et le transport de métaux toxiques.

Le manganèse particulaire est le métal le plus équitablement distribué entre toutes les fractions. Les pré-bassins I et II, le collecteur de la Ferme de Savigny et le collecteur de la Morée présentent la même distribution de manganèse dans les différentes fractions. Les fractions acido-soluble et résiduelle sont les plus importantes avec des pourcentages moyens de 33 et 28,3 %, suivie de la fraction échangeable (21,6 %) et la fraction réductible (13,1 %), la fraction plus faible en teneur est la fraction oxydable avec 4,2 %.

Dans le bassin de la Ferme de Savigny, la fraction la plus importante est la fraction acido-soluble avec 64,8 %, suivie de la fraction échangeable (12,9 %), de la fraction réductible (11,2 %), la fraction résiduelle est de 9,5 % et finalement la fraction oxydable est de 1,7 %.

En général le manganèse se trouve donc principalement dans la fraction acido-soluble, suivie de la fraction résiduelle (sauf pour le bassin) et de la fraction échangeable, la fraction oxydable étant négligeable.

3.1.7.6 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité

Lion et al. (1982) ont déterminé l'énergie d'adsorption du Cd (II) et Pb (II) par des sédiments: ils ont observé que les courbes d'adsorption des sédiments et des oxydes du type oxo-hydroxyde de fer ou aluminosilicates ont la même allure, mais, avec une pente plus faible dans les sédiments dûs probablement à la présence de plusieurs sites différents d'adsorption; à cette différence les sédiments et les oxydes "purs" ont des comportements similaires, par exemple tous les deux adsorbent à pH plus bas quand la concentration des métaux est faible, ou bien quand augmente la concentration de solides. Ces chercheurs suggèrent que les oxydes de fer et les particules de matières organiques sont les principaux adsorbants des métaux toxiques.

D'autre part, Langton (1980), Louoma (1978) et Tessier (1984) ont trouvé des corrélations entre la bioaccumulation des métaux par les mollusques bivalves et la proportion $[MS]/[S]$ où $[MS]$ est la concentrations de métaux (Pb, Zn, Cu) dans les fractions géochimiques et $[S]$ la concentration du fer réductible dans le même échantillon. Tessier et al. (1984) ont trouvé une forte corrélation de la bioaccumulation de Cu et Pb par *Elliptio complanata* (mollusque d'eau douce) avec la relation de la addition des concentrations de ces métaux dans les fractions échangeable, acido-soluble et réductible avec la concentration du fer réductible dans le même échantillon; par contre la bioaccumulation du zinc est mieux corrélé avec la relation Zn oxydable/Fe réductible.

Pour comparer la capacité de bioaccumulation des sédiments étudiés nous avons calculé les valeur de $[MS]_i/[Fe\text{ réductible}]_i$ pour le plomb et zinc. Les résultats calculés se trouvent dans le tableau 3.10, nous avons ajouté le résultats rapportés par Tessier.

Tableau 3.9 Coefficients d'adsorption particulaire $[MS]_i/[Fe\text{ réductible}]_i$ des échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), et au collecteur de la Morée (CM).

| Echantillon | Fraction oxydable: 1 | | Fractions échange., ac-sol. et réd.: 2 | |
|--------------------|----------------------|-----------|----------------------------------------|-----------|
| | Pb | Zn | Pb | Zn |
| | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} |
| Pré-bassin I (FS) | 44 | 32 | 324 | 426 |
| Pré-bassin II (FS) | 16 | 16 | 167 | 255 |
| Bassin (FS) | 5 | 16 | 78 | 155 |
| Collecteur (FS) | 14 | 18 | 152 | 238 |
| La Morée (CM) | 345 | 208 | 68 | 360 |
| Tessier (1985) | 4 | 6 | 16 | 48 |

Nous observons que les coefficients d'adsorptions des métaux dans les sites étudiés sont plus élevés que les valeurs calculés par Tessier. Le fait de considérer les concentrations dans la fraction oxydable (1) puis dans les concentrations des fractions échangeable, acido-soluble et réductible (2) fait augmenter dix fois environ les coefficients de bioaccumulation pour le plomb, sauf pour le collecteur de la Morée où on observe une diminution du coefficient du Pb.

Le collecteur de la Morée présente les valeurs de coefficients "1" les plus élevés, ce qui n'est pas le cas pour le coefficient "2". Le pré-bassin II a des coefficients (1 et 2) plus importants que les autres sites de la Ferme de Savigny. Le pré-bassin II et le collecteur présentent des coefficients (1 et 2) très proches, ce qui nous fait penser que les solides du pré-bassin II viennent du collecteur. Le bassin présente les valeurs de coefficients les plus basses, ce qui confirme que le bassin n'est pas seulement faiblement pollué mais que les métaux y sont aussi moins biodisponibles.

En général le zinc présente les coefficients de bioaccumulation les plus élevés, ce qui correspond avec les expériences de bioaccumulation avec des invertébrés où on trouve fréquemment le zinc comme l'élément le plus bioaccumulé pour ces espèces (Ellis et al., 1990; Bascombe, 1988). Ces résultats montrent que l'accumulation des métaux toxiques est influencée par l'effet protecteur ou compétitif d'autres constituants des sédiments, notamment des oxyhydroxydes de fer amorphe et, à un degré moindre, de la matière organique.

3.1.8 Conclusions

Les résultats obtenus dans cette campagne de mesure à la Ferme de Savigny, au collecteur de la Morée et au lac de Créteil nous ont permis d'évaluer notre protocole de prélèvement et surtout les méthodes de préparation des échantillons et des analyses des métaux pour le dosage des métaux totaux dissous, particuliers, et de spéciation des métaux dissous et particuliers.

En ce qui concerne les sites étudiés nous pouvons résumer les résultats obtenus de la façon suivante:

3.1.8.1 Bassin de la Ferme de Savigny :

Les pré-bassins, le collecteur et le bassin ont des caractéristiques physico-

chimiques différentes. Le pré-bassin I est fortement influencé par la présence des eaux parasites. Les eaux du pré-bassin I et les eaux parasites se ressemblent, et de la même manière les eaux du collecteur, du pré-bassin II et du bassin possèdent des caractéristiques très proches à l'exception de la conductivité qui est plus forte dans le collecteur.

Les métaux totaux dissous du pré-bassin I et du collecteur présentent les concentrations les plus élevées du plomb, du zinc et du cadmium. Le pré-bassin II est moins pollué en métaux dissous. Le bassin présente des concentrations plus fortes en zinc et en cadmium que l'eau du pré-bassin II, mais la même concentration du plomb. En général aucun métal ne dépasse les concentrations maximales établies pour les normes des eaux superficielles utilisées dans la fabrication d'eau potable.

Les solides ont un faible pourcentage de matières volatiles ce qui leur donne plutôt des caractéristiques minérales qu'organiques.

Les concentrations du plomb, zinc et cadmium particulières sont plus importantes dans le pré-bassin I. Le collecteur et le pré-bassin II ont le même ordre de grandeur en concentration de métaux particulières. Le bassin présente les concentrations les plus faibles.

Les solides du pré-bassin I sont classés comme exceptionnellement contaminés par rapport au plomb et fortement contaminés par rapport au zinc. Les sédiments du pré-bassin II et ceux du collecteur sont classés comme ayant une contamination forte en plomb et une contamination moyenne en zinc. Le bassin est classé comme ayant une contamination faible.

La spéciation des métaux dissous a montré qu'environ 70 % du plomb dissous se trouve sous formes biodisponibles dans tous les échantillons. Le zinc est plus biodisponible dans le pré-bassin I (63.7 %) et dans le bassin (71.2 %). Le cadmium est moins biodisponible que le zinc et le plomb, avec 50 % sous formes biodisponibles dans le pré-bassin I et dans le bassin. Par contre dans le pré-bassin II seulement 15.8 % du zinc et 0 % du cadmium se trouvent sous formes biodisponibles, l'effet de stockage diminue de façon remarquable la biodisponibilité du zinc et cadmium.

Les résultats obtenus dans la recherche de métaux particuliers montrent que le plomb, dans tous les échantillons, se trouve principalement dans la fraction acido-soluble, suivie par ordre d'importance de la fraction réductible et de la fraction échangeable. Le zinc et le cadmium se trouvent principalement dans la fraction acido-soluble suivie de la fraction réductible et de la fraction échangeable sauf pour le cadmium dans le bassin où une proportion importante se trouve dans la fraction résiduelle. Le fer se trouve principalement dans la fraction résiduelle et le manganèse à peu près distribué dans les mêmes proportions dans toutes les fractions et en tous les échantillons.

3.1.8.2 Collecteur de la Morée et du pré-bassin du lac de Créteil

La concentration de zinc dissous dans le collecteur de la Morée est plus élevée que dans les échantillons de la Ferme de Savigny, celles du plomb et du cadmium sont du même ordre de grandeur que celles du collecteur de la Ferme de Savigny et du pré-bassin I.

Les métaux totaux particuliers du collecteur de la Morée et du lac de Créteil se trouvent en concentration plus importante que ceux du bassin de la Ferme de Savigny. Les sédiments du collecteur de la Morée sont classés comme fortement contaminés par rapport au plomb et au zinc. Ceux du lac de Créteil, vis à vis de ces deux métaux, sont classés comme ayant une contamination exceptionnelle. Ils dépassent les limites maximales pour une utilisation agricole.

Les résultats de spéciation des métaux particuliers montrent que le plomb, dans le collecteur de la Morée, se trouve principalement dans la fraction oxydable (73

%) et, dans le lac de Créteil, dans la fraction réductible (81.8 %). Le zinc dans le collecteur de la Morée et dans le lac de Créteil se trouve dans la fraction réductible aux taux respectifs de 52 % et 78.5 %. Le collecteur de la Morée a 35 % du zinc dans la fraction oxydable. Le cadmium dans le collecteur de la Morée se trouve principalement dans la fraction réductible, 86 %. Les fractions les plus importants pour le cadmium dans les solides du lac de Créteil sont les fractions réductible (35 %) et résiduelle (54 %).

Cette étude montre que les solides des bassins de la Ferme de Savigny sont les plus susceptibles de libérer des métaux lors de la diminution du pH; le plomb, le zinc et le cadmium se trouvent principalement dans la fraction acido-soluble ce qui les rend relargables lors de la diminution du pH, il faut rappeler que les bassins de retenue sont fréquemment utilisés pour stocker les déversement accidentels de produits chimiques, il faudra réfléchir dans le cas de la Ferme de Savigny sur les produits acides qui pourraient y être stockés.

Malheureusement, nous n'avons pas pu effectuer d'évaluations de charges des métaux dissous et particuliers au cours d'événements pluvieux ni de l'efficacité d'épuration des pré-bassins et du prébassin de la Ferme de Savigny. Pour cette raison nous avons participé à 2 campagnes menées sur des bassins de retenue secs et revêtus en distinguant le cas de réseau séparatif (Bassin de Béquignaux à Bordeaux : paragraphe 3.3) et unitaire (Bassin de la Molette en Seine Saint Denis: paragraphe 3.4). Avant ces campagnes, il nous a semblé intéressant d'étudier l'impact direct de la circulation automobile en étudiant un site localisé sur le Boulevard Périphérique Parisien.

3.2 POSTE DE RELEVAGE DE COURCELLES DU BOULEVARD PERIPHERIQUE DE PARIS

Si la Ferme de Savigny nous a servi pour tester nos protocoles expérimentaux pour la détermination de métaux totaux dissous et particuliers et de spéciation, ce site a présenté le grand problème de la représentativité des échantillons: comme nous l'avons déjà expliqué, dans ce site, les eaux pluviales se mélangent avec l'eau de nappe et nous avons beaucoup d'incertitude quant à la représentativité de nos échantillons.

Le poste de Courcelles a été proposé au Service de Recherche et Développement de l'Agence de Bassin Seine Normandie (SRDABSN) par la ville de Paris pour y effectuer une étude sur les rejets de pollution du boulevard périphérique. Dans ce site nous avons travaillé avec une équipe du Centre de Recherche et d'Essais Appliqués aux Techniques de l'Eau (CREATE) du SRDABSN intéressée par l'utilisation du magnétisme dans le diagnostic de la pollution particulaire métallique de l'environnement. Ce site présentait plusieurs avantages pour notre recherche: très accessible, extérieur clos et bien protégé, zone de ruissellement bien limitée, et surtout il nous a permis d'obtenir des échantillons vraiment représentatifs de la pollution véhiculée par les eaux pluviales lors de ruissellement sur la chaussée du périphérique.

Une des grandes difficultés que nous avons rencontrée pendant toute notre recherche était la sécheresse : nous avons attendu longtemps l'arrivée des pluies mais elles ont été peu fréquentes pendant la période de notre étude, aussi nous avons décidé d'effectuer notre campagne de mesure en temps sec et de travailler seulement avec des échantillons solides.

Dans cette section nous présentons les résultats de nos recherches de métaux totaux particuliers et de spéciation, ainsi que de charges des métaux totaux et toxiques calculées à partir des données obtenues sur quelques pluies obtenues par le SRDABSN courant 1989.

3.2.1 Description du site

Ce poste est situé à la porte d'Asnières au nord-ouest de Paris entre les portes de Champeret et de Clichy. Le poste est inclus dans un ensemble sportif de la ville, aménagé en bordure et au dessous du périphérique entre la rue Pitet et l'avenue de Courcelles.

Le nombre moyen de véhicules circulant chaque jour à la porte d'Asnières pour les mois de mai à septembre 1989, sur le périphérique intérieur varie de 87.000 à 101.000 véhicules par jour, et sur le périphérique extérieur de 104.000 à 122.000 véhicules par jour.

La zone concernée représente une section de 780 mètres du boulevard dont 550 environ sont couverts. Elle occupe une superficie totale de près de 30.000 m² soit 3% de la surface de la chaussée du boulevard. La figure 3.14 montre un schéma de ce site.

Le poste de Courcelles comprend trois niveaux souterrains. Au premier se situent: le local "éclairage" d'une section du périphérique, l'armoire de commande et de régulation des pompes, et le local de régulation des aérateurs du tunnel. Le deuxième niveau est un plancher intermédiaire facilitant l'entretien du poste. Le troisième niveau, inférieur au niveau de la chaussée du périphérique, correspond à la bache de relevage associée à la chambre de stockage des eaux en cas de panne de relevage. La bache de relevage mesure 7,6 m de long sur 3,3 m de large, et présente un volume de 13,22 m³: les poires de niveau des pompes sont situées à une hauteur de 0,5 m.

LEVALLOIS - PERRET

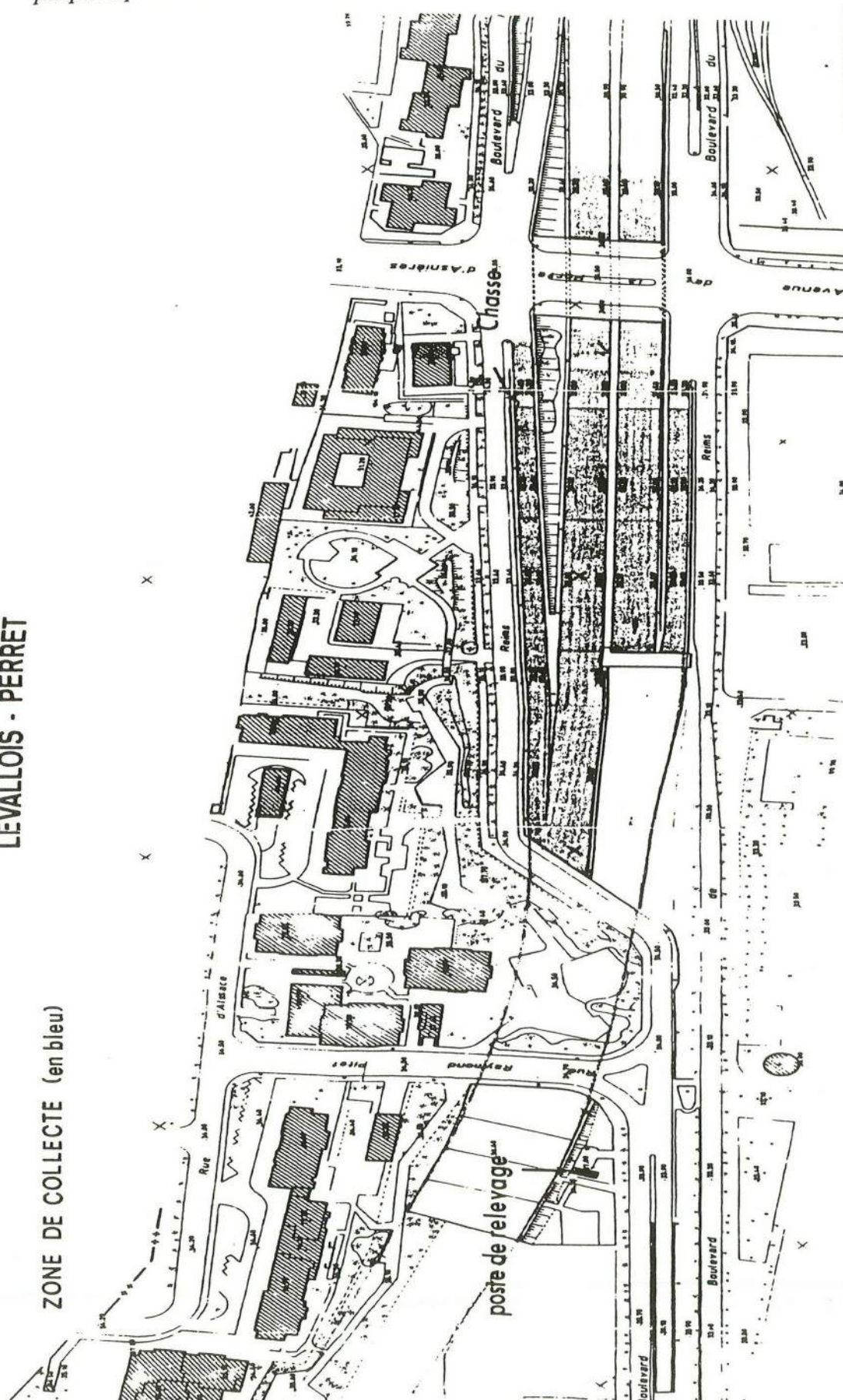
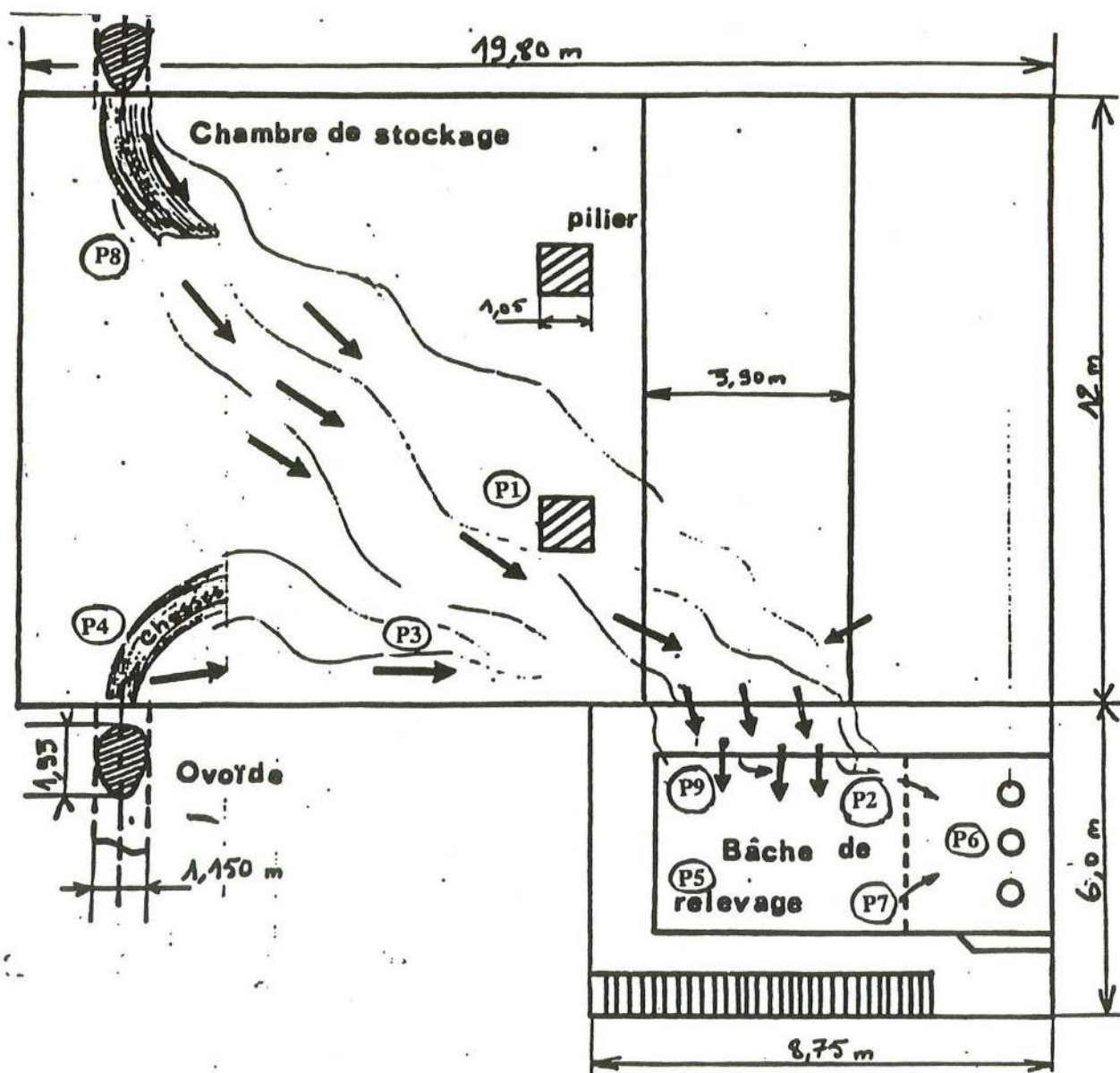


Figure 3.15 Localisation. des échantillons pris dans le poste de relevage de Courcelles: vu de dessus.



La bache est divisée en deux zones au moyen d'une grille qui arrête les grosses particules qui pourraient empêcher le bon fonctionnement des pompes. Nous appelons zone de pompes la partie de la bache où se trouvent ces appareils. La chambre de stockage est de 19,8 m de large, 12 m de long et 2,3 m de haut avec une capacité de 546 m³. Les collecteurs pluviaux sont deux ovoïdes de 1,93 m de haut et 1,15 m de large. La figure 3.15 montre un schéma du poste de relevage.

Lors d'une pluie, l'eau déversée par les collecteurs s'écoule vers la bache et ensuite est reprise par les pompes et envoyée vers un réseau unitaire. Pendant le parcours de l'eau les solides charriés par la pluie décantent dans la chambre et dans la bache.

Les collecteurs ovoïdes des périphériques intérieur et extérieur reçoivent les eaux de ruissellement par les avaloirs répartis le long de la chaussée. Les ovoïdes sont munis d'un système de chasse d'eau qui se déclenche cycliquement (de 4 à 5 fois par jour) afin de les nettoyer; la pente de ces canalisations est assez prononcée pour assurer lors de la chasse un autocurage correct. Aucun dépôt gênant n'a été constaté durant les mesures. .

Dans leurs parcours, les eaux de chasse entraînent des sédiments du réseau puis de la chambre de stockage et les déposent dans la bache. Elles sont très peu chargées en matières en suspension (MES) à l'entrée de la bache car le débit d'une chasse est trop faible dans la chambre où les MES se déposent. Par temps sec, les temps de séjour des solides décantés sont importants entre deux pompages.

Les effluents relevés par temps sec sont constitués uniquement par les eaux de chasse auxquelles se mélangent, par temps de pluie les eaux de ruissellement due à la pluie.

Les boues décantées et stockées dans la bache sont reprises une fois par an par une entreprise de curage spécialisée. L'opération s'effectue par aspiration: en 1988 il a été extrait 16,4 m³ et en 1989 15,8 m³ de boues.

3.2.2 Pluviométrie

On a placé dans l'enceinte du poste un pluviographe "Precis-Mécanique" permettant de définir les hauteurs d'eau précipitées par tranche de 0,5 mm. Certains résultats de pluviométrie ont été fournis par l'observatoire de Paris-Montsouris.

3.2.3 Mesures de volume d'eau

Le volume de l'eau précipitée sur la zone de collecte a été calculé en multipliant la surface de la zone par la hauteur d'eau précipitée.

Le volume d'eau qui transite par la chambre de stockage a été calculé à partir du débit des pompes et du temps de fonctionnement de chacune des trois pompes. Un "chrono-som" permet d'enregistrer les heures d'arrêt-marche de chacune des pompes. Les débits des pompes mesuré a été de: 383,9 m³/h pour la pompe 1, 404 m³/h pour la pompe 2 et 418,8 m³/h pour la pompe 3. Le SRDABSN a calculé qu'à chaque millimètre de pluie dans ce site correspond un volume précipité de 12,8 m³ et le pompage de 9,4 m³ d'eaux de ruissellement vers le réseau unitaire de la ville à partir de la bache de relevage.

3.2.4 Equipements du site

Le SRDAFBS a suivi la qualité des eaux de temps sec (eaux de chasse) et de

temps de pluie. Il a installé deux pompes péristaltiques réalisant un échantillonnage directement proportionnel aux volumes d'effluents passant dans le réseau car couplées au signal des poires de niveaux de la bache. Ces échantillons représentent l'eau de la chasse ou les eaux de pluie après ruissellement dans la chambre de stockage.

3.2.5 Prélèvement des échantillons particuliers

Nous avons effectué deux campagnes de prélèvement des solides de la chambre de stockage et de la bache; Lebreton et Thévenot (1991) ont prélevé des échantillons de poussières déposées dans les aérateurs de un tunnel à côté du poste de relevage. La figure 3.15 montre les sites de prélèvement. Les échantillons marqués P1, P3, P4, P5, P6, P7 et les poussières (P) ont été prélevés le 9 mai 1989 par temps sec, la chasse en fonctionnement normal et après une période sèche de 11 jours. En effet les dernières précipitations avant échantillonnage avaient eu lieu les 22, 24, 25 et 27 avril avec des hauteurs de pluie respectivement de 7,5, 16,7, 12,1 et 9,2 mm. Le SRDABS a déterminé, en suivant la pluviométrie de ce site et le volume d'eau relevé par les pompes que l'ensemble de ces pluies a entraîné 427,7 m³ d'eau.

L'entretien du périphérique peut avoir un effet sur la qualité des échantillons. L'entretien complet comprend un balayage de la chaussée et des trottoirs par aspiration et un nettoyage des murs et plafonds à l'aide d'une solution de détergent acide (solution de pH 1) suivie d'un autre détergent basique de pH entre 11 et 12,5. Pour la première campagne de mesure le dernier entretien des périphériques externe et interne avait été effectué le 19 et 20 avril, c'est à dire avant des dernières pluies, ce qui nous permet de penser que les solides charriés par ces pluies ont été représentatifs d'une pluie avec une accumulation du temps sec relativement courte.

La deuxième campagne de mesure a été réalisée le 15 juin 1989: nous avons prélevé les échantillons des solides marqués : P2, P8 et P9. Les dernières pluies importantes avaient eu lieu les 3 et 6 Juin avec des hauteurs de pluie respectivement de 11,5 et 10,5 mm, trois petites pluies supplémentaires nous ont donné un total de 26 mm d'eau avec un volume de 244,4 m³. La chasse d'eau avait été arrêtée le 13 juin. Le dernier entretien complet du périphérique extérieur avait été effectué le 23 mai et le nettoyage du tunnel intérieur réalisé le 13 juin. Le tableau 3.10 donne une description de la localisation spécifique des échantillons prélevés dans le poste de relevage.

Tableau 3.10 Caractéristiques des sites de prélèvement des échantillons dans le poste de relevage de Courcelles (Boulevard périphérique).

| Date | Echantillon | Caractéristiques |
|---------|-------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 9.5.89 | P | poussières (aérosols) |
| | P1 | chambre de stockage près du pilier I hors de l'écoulement de la chasse |
| | P3 | chambre de stockage dans l'écoulement de la chasse |
| | P4 | chambre de stockage, près du collecteur 2, hors de l'écoulement de la chasse |
| | P5 | zone de la bache |
| | P6 | zone de la bache à côte des pompes |
| | P7 | zone de la bache |
| 15.6.89 | P2 | zone de la bache |

| | |
|----|----------------------------------------------------------------------------|
| P8 | chambre de stockage près du collecteur 1 hors de l'écoulement de la chasse |
| P9 | zone de la bêche |

Avant de présenter les résultats obtenus, nous voudrions signaler que les solides prélevés sont les solides accumulés dans la chambre lors des événements pluvieux postérieurs au dernier curage de la chambre et de la bêche, curage au sujet duquel nous n'avons pu obtenir aucune information précise.

3.2.6 Caractéristiques physiques des échantillons

Les solides de la chambre de stockage présentent des aspects différents suivant l'emplacement où ils s'étaient déposés. Ils peuvent être composés d'un ou plusieurs constituants qui sont essentiellement: des argiles, des sables ou des matières organiques. De nombreux débris de tailles variables parsement l'aire de la chambre de stockage (papiers, plastiques, caoutchouc, balles de tennis) dûs à la proximité de terrains de sports sur la couverture du périphérique.

Nous avons observé et noté l'état des dépôts au fond de la bêche en l'assèchant à différents moments. Les sédiments décantent et se déposent selon leur densité à des endroits préférentiels soumis aux courants hydrauliques qui les amènent, ainsi qu'aux courants créés par l'aspiration des pompes. Ainsi les sables vont s'amonceler devant la grille de protection des pompes alors que les boues plus noires à odeurs d'hydrocarbures se répandent vers le fond de la bêche et au pourtour de celle-ci. Les différentes chasses ont tendance dans un premier temps à entraîner les boues les moins denses puis à laver les sables.

Pour faire une caractérisation des boues en fonction de leur teneur en matière organique nous avons déterminé le taux en matière volatile. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 Teneurs en matières volatiles (MV) et matières minérales (MM) dans les échantillons du poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique (%).

| Site | Echantillon | MV (%) | MM (%) |
|---------------------|-------------|-------------|--------|
| Tunnel | P | 27 | 73 |
| Chambre de stockage | P1 | 24,5 (21,5) | 75,5 |
| | P3 | 1,4 | 98,6 |
| | P4 | 14,5 | 85,5 |
| | P8 | 3,0 (4,4) | 97,0 |
| Bêche | P2 | 2,0 (3) | 98,0 |
| | P5 | 17,2 (27,7) | 82,8 |
| | P6 | 23,2 | 76,8 |
| | P7 | 1,7 | 98,3 |
| | P9 | 24,4 | 75,6 |

Entre parenthèse nous indiquons les valeurs obtenues par la SRDABSN. Il existe des échantillons à forte prédominance minérale, P3 (98,8 % de MM), P8 (97 % de MM), P2, (97 % de MM) et P7 (98% de MM) dans les zones soumises à la chasse hydraulique et des sédiments avec des taux de matières volatiles variables, mais tout de même importants, P1 (24,5 % de MV), P4 (14,5 % de MV), P5 (17,2 % de MV), P6 (23,2 % de MV) et P9 (24,4 % de MV). Quant à la nature de la matière volatile nous pensons qu'il s'agit de matières organiques comme les hydrocarbures lourds (huile de

freins), les particules de goudrons, les produits de dégradations de pneu. Nous pensions que le fait de prélever à des dates différentes changerait la nature des particules, nous avons constaté au contraire que les caractéristiques des solides sur la chaussée et dans l'environnement du périphérique ne variaient pas beaucoup en fonction du temps.

3.2.7 Métaux totaux particuliers

Le tableau 3.12 indique les résultats obtenus lors de la détermination des métaux totaux; entre parenthèses nous présentons les résultats rapportés par le SRDABSN.

Tableau 3.12 Métaux Totaux Particulaires (mg/kg m.s.) prélevés au poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique. Voir tableau 3.10 pour les caractéristiques des sites de prélèvement.

| Ech | Pb | Zn | Cd | Fe [*] | Mn |
|-----|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------|
| P | 4800±300 | 2330±100 | Tunnel 26,6±0,2 | | |
| P1 | 3660±121 (2800) | 1685±18 (1480) | 24±15 (9) | 28,5±0,3 (28,5) | 490±10 |
| P3 | 460±8 | 203±4 | 12±0 | 14,1±0,2 | 180±10 |
| P4 | 2970±137 | 1585±6 | 14±5 | 29,9±0,5 | 340±10 |
| P8 | 2288±38 (1880) | 455±12 (418) | 5±0 (3) | 31,4±0,7 (26,1) | 300±10 |
| P2 | 1424±18 (1100) | 259±20 (220) | Bâche 4±0 (4) | | |
| P5 | 3020±142 | 1845±14 | 11±0 | 30,2±0,3 (22,6) | 280±10 |
| P6 | 3524±155 | 2195±29 | 18±0 | 31,7±0,3 | 380±10 |
| P7 | 1224±50 | 239±3 | 11±0 | 40,6±1,1 | 360±10 |
| P9 | 2720±134 | 1515±16 | 15±4 | 28,0±0,4 | 270±10 |
| | | | | 27,1±0,4 | 330±10 |

* en g/kg m.s.

Nous observons que les résultats trouvés par la SRDABSN sont en général un peu plus faibles que les nôtres: la différence vient probablement de l'utilisation de protocoles de minéralisation différents.

Le plomb dans les sédiments varie de 1224 (P7) à 3660 mg/kg m.s. (P1), sauf pour l'échantillon P3 avec 460 mg/kg m.s. Ces résultats montrent que la teneur en plomb ne dépend pas de la quantité de matières volatiles, la faible concentration de plomb dans le sédiment P3 est plutôt due à l'effet de lavage par les eaux de chasse qu'à la teneur en matières volatiles: l'eau de chasse enlève probablement les particules fines minérales et organiques qui sont les plus riches en métaux (particules de très grande superficie spécifique). Dans le tableau 3.12 nous observons que dans la plupart des échantillons le plomb se trouve en concentrations plus fortes que celles du zinc, contrairement à nos observations dans la Ferme de Savigny où la concentration en zinc était toujours plus importante que celle du plomb.

Figure 3.16 Corrélation entre les teneurs totales des métaux toxiques (Pb, Zn et Cd) et celles de la matière volatile (MVS) dans les échantillons de sédiments prélevés dans le poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique.

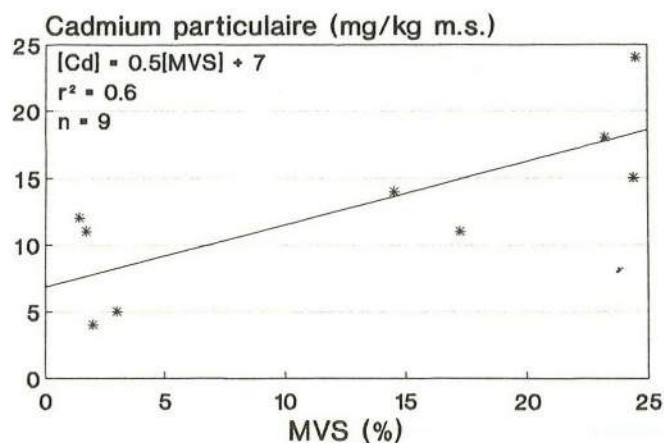
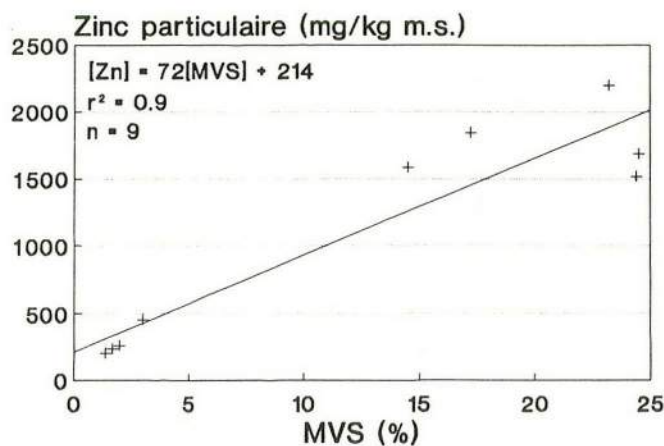
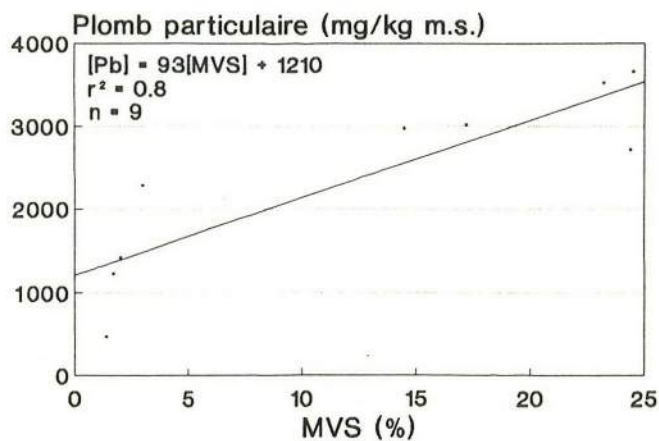
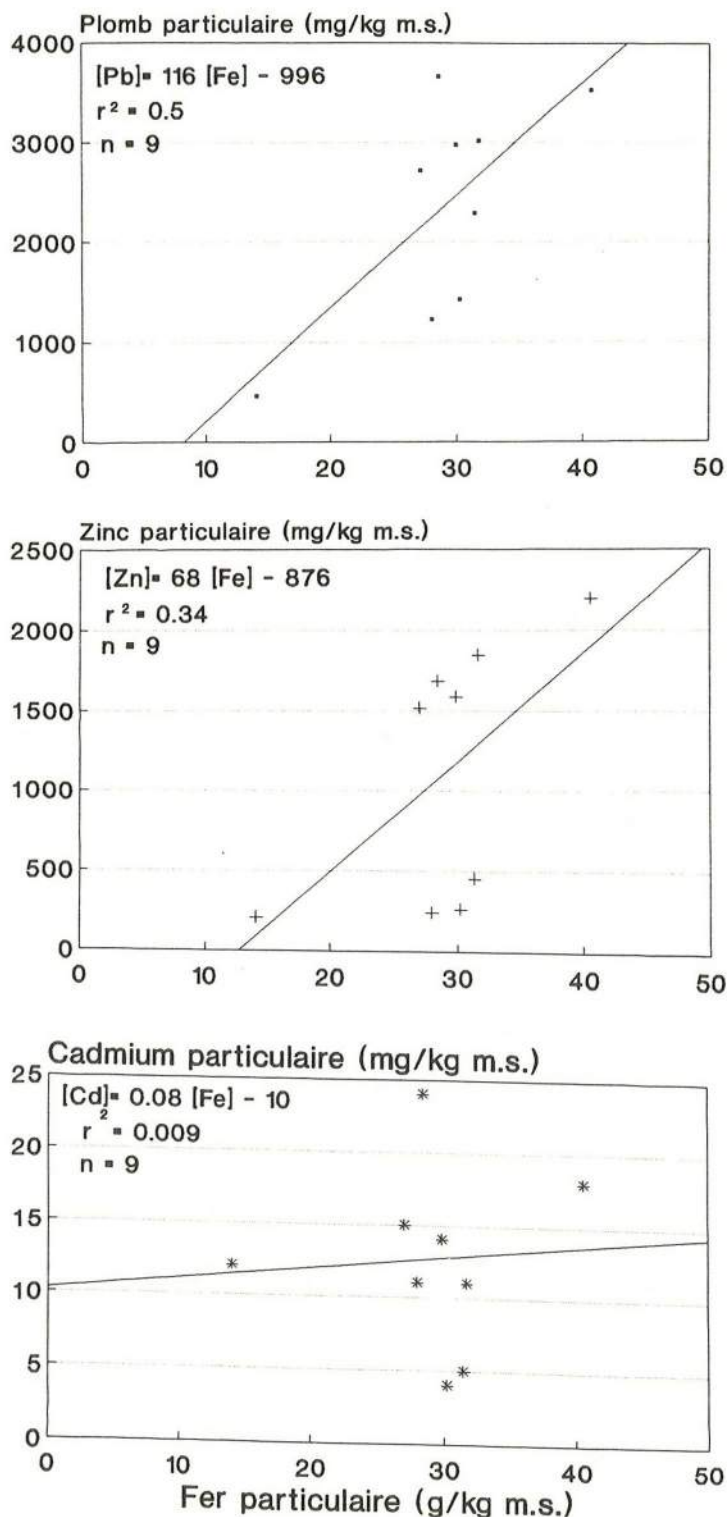


Figure 3.17 Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques (Pb, Zn et Cd) et celles de Fe dans les échantillons de sédiments prélevés dans le poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique.



Nous constatons dans le tableau 3.12 que la concentration du zinc particulaire dépend de la teneur en matière volatile: les échantillons ayant le plus faible pourcentage de matière volatile présentent les concentrations en zinc les plus basses. Les concentrations en zinc de ces échantillons sont : pour P3 (1,4 % MV) 203 mg/kg m.s., P7 (1,7 % MV) 239 mg/kg m.s., pour P2 (2 % MV) 259 mg/kg m.s. et pour P8 (3 %4 MV) 455 mg/kg m.s.. Pour les échantillons plus riches en matières volatiles nous avons: P1 (24,5 % MV) 1685 mg/kg m.s., P6 (23,2 % MV) 2195 mg/kg m.s., P9 (25 % MV) 1515 mg/kg m.s., P5 (17,2 % MV) 1845 mg/kg m.s. et pour P4 (14,5 % MV) 1585 mg/kg m.s..

La dépendance du cadmium particulaire avec la matière volatile est moins évidente, néanmoins, les concentrations les plus faibles de ce métal correspondent aux échantillons P2 avec 4 mg/ kg m.s. et P8 avec 5 mg/ kg m.s., avec des pourcentages en MV tout aussi faibles, respectivement 1,9 % et 3 % . Mais, ce n'est pas la généralité, les échantillons P7 et P3 avec 1,7% et 1,4% de MV ont des concentrations en cadmium de 11 et 12 mg/ kg m.s., valeurs proches de concentrations dans les échantillons contenant plus de matières volatiles.

La concentration en fer particulaire varie de 27 à 31 g/kg m.s., avec un maximum de 40,6 g/ kg m.s. pour l'échantillon P3, ces valeurs sont plus élevées que celles trouvées dans la Ferme de Savigny et comparables à celles du prébassin du lac de Créteil. Il faut noter que l'échantillon P3, soumis aux effets de l'eau de chasse, présente la valeur la plus faible en fer avec 14,1 g/kg m.s.

Nous avons tracé des graphiques de corrélation entre la teneur en métaux totaux particuliers comme au paragraphe 3.1.4 et sur la figure 3.7 et la teneur en matières volatiles et en fer particulaire des échantillons: les résultats obtenus se trouvent représentés sous forme graphique dans la figure 3.16 et 3.17. Nous observons une meilleure corrélation entre la teneur en métaux et les matières volatiles (MV) que avec la teneur en fer, situation contraire dans la ferme de Savigny où les métaux ont été mieux corrélés avec le fer qu'à la matière organique. Les coefficients de corrélation du plomb avec les MV est de 0,8 contre 0,5 avec la teneur en fer; dans le cas du zinc, le coefficient change de 0,9 avec les MV à 0,3 avec le fer; dans le cas du cadmium la différence des coefficients est plus importante, ils varient de 0,6 avec les MV à 0,009 avec le fer. Les métaux proviennent probablement des particules de goudrons, d'huile de freins et de pneu (voir le tableau 1.3)

En ce qui concerne le manganèse particulaire, les concentrations vont de 490 mg/kg m.s. dans l'échantillon P1 à 270 mg/ kg m.s. dans l'échantillon P2, en négligeant l'échantillon P3 avec 180 mg/kg m.s. Il semble qu'il y ait une légère corrélation entre la teneur en plomb et ce métal.

En conclusion ces résultats montrent que l'effet de lavage des sédiments par les eaux de chasse se manifeste par une perte de métaux particuliers, les particules emportées par les eaux de chasse se retrouvent probablement dans la bêche ou bien sont attirées par les pompes vers le réseau. La concentration en plomb, en zinc et en cadmium des sédiments dépendent de la teneur en matière volatile. Les sédiments présentent une concentration de plomb plus élevée que celle de zinc. En général, les teneurs en plomb, zinc, cadmium, fer et manganèse sont plus fortes que celles trouvées dans la Ferme de Savigny, mais à peu près équivalentes à celles du collecteur de la Morée et du prébassin du lac de Créteil.

3.2.8 Degré de pollution des sédiments

Nous avons calculé la concentration moyenne du plomb, zinc et cadmium, dans les échantillons. Dans le cas du zinc nous avons séparé les moyennes des échantillons essentiellement "organiques" (P2,P3,P7,P8) et plus "minéraux"; ces valeurs sont en moyenne pour le plomb 2600 mg/ kg m.s.; pour le zinc "minéral" 317 mg/ kg m.s., pour le zinc "organique" 1765 mg/ kg m.s. et pour le cadmium 12,75 mg/ kg m.s.. Sur la base

de ces valeurs nous avons calculé le degré de pollution I des sédiments (Cf paragraphe 3.1.5. Par rapport au plomb nous avons une valeur de I de 86 ce qui classe les sédiments comme exceptionnellement contaminés. Dans le cas du zinc, les sédiments "minéraux" ont une valeur de I de 3,2 avec une contamination moyenne, et pour les sédiments "organiques" nous avons eu une valeur de 17,7 ce qui les classe comme exceptionnellement contaminés.

3.2.9 Les métaux totaux et les sédiments des autoroutes

Nous pensons que les sédiments de la chambre du relevage doivent ressembler aux sédiments des autoroutes à fort trafic.

Harrison et al. (1981) dans une étude sur les poussières de différents sites: la rue principale à côté de l'université de Lancaster, une avenue principale de Londres, une autoroute, une rue principale de Lancaster et le parking de l'université de Lancaster; les concentrations de plomb trouvées par Harrison (1090-2540 mg/ kg m.s.) sont du même ordre de grandeur que nos résultats; il en est de même pour le zinc "minéral" (valeurs de Harrison: 260-539 mg/ kg m.s.); en ce qui concerne la concentration de zinc organique et du cadmium nous avons trois fois plus de zinc et entre trois et six fois plus de cadmium (valeurs de Cd trouvé par Harrison : 2,5-5 mg/ kg m.s.).

Hamilton et al. (1984) ont effectué une étude des métaux toxiques dans les sédiments pris sur une autoroute avec une intensité de trafic de 1400 à 1500 voitures/heure: ils ont trouvé en moyenne 2346 mg/ kg m.s. du plomb, 527 mg/ kg m.s. de zinc et 3,1 mg/ kg m.s. du cadmium. Par rapport au plomb nos résultats sont proches, comme pour le zinc "minéral", mais, par rapport au zinc "organique", nos échantillons sont trois fois plus concentrés; en ce qui concerne le cadmium nous avons trois fois plus de cadmium qu'Hamilton. Ces différences sont encore plus importantes si nous considérons qu'une partie des métaux dans le poste de relevage est emportée par les eaux de ruissellement et de la chasse vers le réseau d'assainissement. Ces différences sont probablement due d'abord à l'intensité du trafic, mais aussi au type de matériaux utilisés pour la construction et la réparation de la chaussée du périphérique.

3.2.10 Autres mesures

Dans le but de mieux connaître les caractéristiques des solides du poste de relevage, l'équipe de CREATE, spécifiquement M. Magno BRILHANTE, a effectué des analyses aux rayons X et des mesures de susceptibilité et de rémanence magnétiques sur les sédiments de la bêche de relevage et sur les poussières récupérées dans les aérateurs du tunnel du périphérique. Les résultats obtenus figurent au tableau 3.13.

Tableau 3.13 Résultats des mesures de susceptibilité magnétiques (m^3/kg), de rémanence magnétique (Am^2/kg) et d'analyse aux rayons X dans les sédiments et poussières du poste de relevage de Courcelles (d'après Brilhante, 1990).

| | Sédiments | Poussières |
|-------------------------------------------------|-----------|------------|
| Sucep. magn. (m^3/kg) | 504,8 | 567,2 |
| Réman. magn. (Am^2/kg) | 661 | 410 |
| Composition minéral déterminée par rayons X (%) | | |
| magnétite | - | - |
| hématite | - | - |
| goethite | - | - |
| quartz | 70,6 | 11,8 |
| plagioclase | 2,8 | 4,4 |
| potassique | 3,9 | 2,2 |
| amphibole | 0,7 | 1,4 |
| mica | - | 1,3 |
| chlorite | - | 1,0 |
| anhydrite | - | 2,3 |
| bassanite | - | 1,62 |
| gypse | - | 0,4 |
| halite | - | 3,6 |
| kaolinite | 1,7 | 3,6 |
| calcite | - | - |
| solomite | 0,5 | - |
| amorphe | 18,2 | 55,4 |

Les paramètres magnétiques sont indicateurs de la présence du fer plus au moins cristallin: plus le fer se trouve en état cristallin plus les signaux magnétiques sont forts, par exemple la magnétite présente une valeur de susceptibilité magnétique de $2 \times 10^7 m^3/kg$, les solides avec 70 % de magnétite produisent un signal de susceptibilité (x) 16,338 m^3/kg et une rémanence de 7.079 Am^2/kg (Thompson et al.1986)

Les sédiments et les poussières du poste de relevage du périphérique montrent de très faibles signaux de paramètres magnétiques, indiquant qu'il n'y a pas de substances de fer cristallin: en effet, l'analyse aux rayons X montre bien qu'il n'y a aucune substance type hématite, goethite ou magnétite, dérivés cristallins des oxydes de fer; cependant, nous avons des concentrations importantes du fer dans nos échantillons (3 à 4 %); la majeure partie du fer se trouve probablement sous forme colloïdale précipitée dans le solide ou bien sous forme de microcristaux, en tout cas avec un faible degré de cristallisation vu la faiblesse des signaux magnétiques.

L'analyse aux rayons X montre que nous avons respectivement 18 % et 55 % de matériaux amorphes dans les sédiments et dans les poussières. Ces matériaux amorphes sont constitués par la matière organique mais aussi par les hydroxydes de fer. Il est intéressant d'observer que l'analyse aux rayons X montre qu'il existe de très faibles pourcentages d'argiles dans les sédiments, à peine 1,7 % de kaolinite, et que la plupart des sédiments est constituée par des quartz cristallin. Nous pensons que la plupart des métaux sont retenus par la matière organique et par les oxydes de fer amorphes qui possèdent de grandes surfaces spécifiques, plus grandes que celles des substances cristallines comme le quartz.

3.2.11 Spéciation des métaux particuliers

Nous avons choisi trois échantillons du poste de relevage de Courcelles pour effectuer notre étude de spéciation géochimique sur les solides décantés dans la chambre de stockage et dans la bache : un échantillon dans la chambre de stockage, P8

("minéral"), et deux échantillons de la bêche P2 ("minéral") et P9 ("24 % organique"). Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3.14 et sous formes de graphiques dans la figure 3.18.

Les résultats de spéciation montrent que les solides dans la bêche ne sont pas homogènes, non seulement au niveau des métaux totaux comme nous l'avons déjà vu (Tableau 3.12) mais aussi au niveau de la répartition des métaux entre chaque phase solide.

3.2.11.1 Le plomb particulaire

Le plomb particulaire se trouve principalement dans la fraction acido-soluble avec un maximum de 62% dans l'échantillon P9, et environ 37 % dans les échantillons "essentiellement minéraux". La fraction échangeable est la plus importante dans les échantillons "essentiellement minéraux", P2 et P8 avec 37 %, alors que l'échantillon plus organique (P9) en présente à peine 8,4 %. Le plomb dans la fraction réductible est à peu près distribué de la même façon dans les trois échantillons avec un pourcentage qui varie entre 11,6 % (P9) à 15,3 % (P2). La fraction oxydable est faible dans les échantillons minéraux, 5,4 % en P2 et 7,8 % en P8; cette fraction dans l'échantillon plus organique (P9) est plus élevée avec 14,9 %, plus importante que les fractions échangeable et réductible dans cet échantillon. La teneur en plomb dans la fraction résiduelle est la plus faible de tous les échantillons, elle varie de 2,8 % en P9 à 3,9 % en P2.

En conclusion, il semble que les particules P2 et P8 (échantillons essentiellement minéraux) ont la même distribution géochimique du plomb :

fraction acido-soluble = échangeable > réductible > > oxydable > résiduelle;

Pour l'échantillon P9 plus "organique" le profil de spéciation du plomb est:

fraction acido-soluble > réductible = oxydable > échangeable.

Nous pouvons comparer les espèces particulières du plomb dans les sédiments routiers et dans les solides véhiculés par les eaux pluviales. Dans le tableau 3.14 nous avons inclus les résultats de spéciation particulaire du plomb, zinc et cadmium obtenus par Harrison et al. (1981), Hamilton et al. (1984) et Lebreton et al. (1991), résultats obtenus lors des études de spéciation dans les sédiments autoroutiers.

Tableau 3.14 Résultats de spéciation de métaux particuliers des échantillons dans le poste de relevage de Courcelles et des sédiments routiers (%). Voir figure 3.15 pour la localisation des sites de prélèvement.

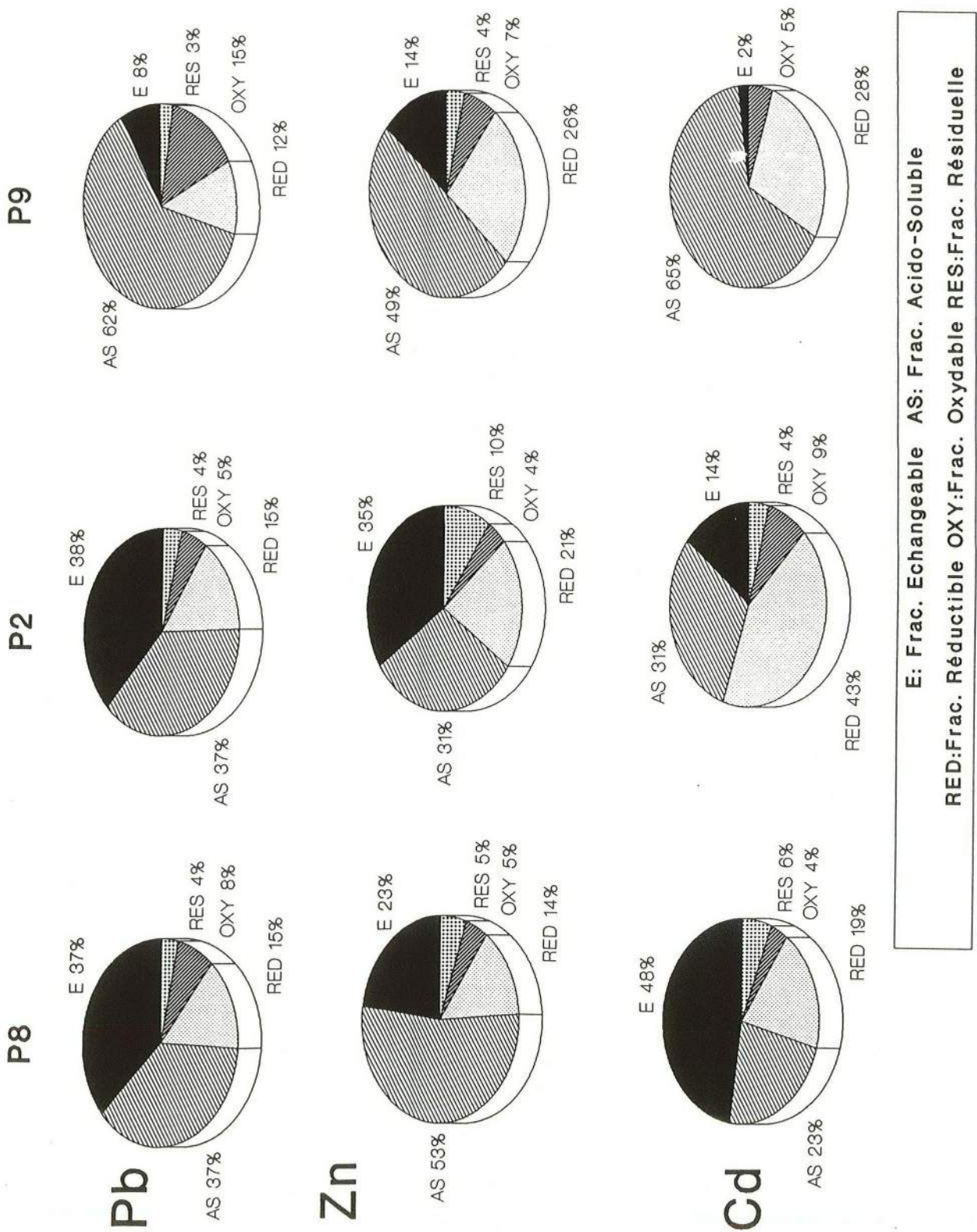
| Echantillon | chambre P8 minéral | chambre P2 minéral | bâche P9 organique | sédiments routières | | aérosols Lebreton (1991) |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|------|--------------------------------|
| | Harrison (1981) | Hamilton (1984) | | | | |
| Plomb | | | | | | |
| Hydrosoluble | | | | | | 2,6 |
| Echangeable | 36,8 | 37,9 | 8,4 | 1,5 | 1,0 | 24,9 |
| Acido-Soluble | 37,3 | 37,5 | 62,4 | 43,0 | 45,0 | 6,9 |
| Réductible | 14,6 | 15,3 | 11,6 | 38,0 | 25,0 | 43,6 |
| Oxydable | 7,8 | 5,4 | 14,9 | 7,5 | 15,0 | 22,0 |
| Résiduelle | 3,5 | 3,9 | 2,8 | 10,0 | 14,0 | |
| Zinc | | | | | | |
| Hydrosoluble | | | | | | 52,8 |
| Echangeable | 22,9 | 34,6 | 14,3 | 2,0 | 3,0 | 9,8 |
| Acido-Soluble | 53,0 | 30,9 | 49,5 | 44,0 | 30,0 | 2,4 |
| Réductible | 14,2 | 20,9 | 25,6 | 43,0 | 35,0 | 25,0 |
| Oxydable | 4,6 | 4,1 | 6,9 | 7,5 | 13,0 | 10,0 |
| Résiduelle | 5,3 | 9,6 | 3,7 | 4,5 | 18,0 | |
| Cadmium | | | | | | |
| Hydrosoluble | | | | | | 76,6 |
| Echangeable | 47,6 | 14,4 | 2,1 | 20,0 | 5,0 | 11,4 |
| Acido-Soluble | 23,2 | 30,5 | 64,6 | 38,0 | 42,0 | 2,2 |
| Réductible | 19,4 | 42,5 | 27,9 | 28,0 | 25,0 | 8,0 |
| Oxydable | 3,6 | 8,5 | 5,3 | 8,0 | 24,0 | 1,7 |
| Résiduelle | 6,1 | 4,1 | 0,0 | 6,0 | 4,0 | |
| Fer | | | | | | |
| Echangeable | 0,1 | 1,2 | 8,6 | | | |
| Acido-Soluble | 4,7 | 4,9 | 10,3 | | | |
| Réductible | 13,6 | 11,2 | 11,1 | | | |
| Oxydable | 1,5 | 1,2 | 6,0 | | | |
| Résiduelle | 80,2 | 81,5 | 63,9 | | | |
| Manganèse | | | | | | |
| Echangeable | 13,5 | 14,7 | 33,4 | | | |
| Acido-Soluble | 24,3 | 17,7 | 17,5 | | | |
| Réductible | 18,5 | 20,9 | 10,2 | | | |
| Oxydable | 2,5 | 2,6 | 3,8 | | | |
| Résiduelle | 41,2 | 44,0 | 35,0 | | | |

Nous observons dans les aérosols une proportion très importante de la fraction hydrosolubles de Pb, Zn et Cd. Lors de la pluie, ces métaux sont probablement la source des métaux dissous. En général les métaux se trouvent dans les fractions les plus mobiles.

Ces résultats montrent que le plomb dans les sédiments des autoroutes se trouve principalement dans la fraction acido-soluble et la fraction réductible. Nous remarquons que la fraction échangeable dans ces sédiments est le plus souvent négligeable. Les fractions oxydable et réductible sont à peu près du même ordre de grandeur que dans nos échantillons.

La principale source du plomb sur les autoroutes est le plomb contenu dans l'essence des voitures.

Figure 3.18 Spéciation des métaux particuliers des échantillons du poste de relevage de Courcelles. Voir figure 3.15 pour la localisation des sites de prélèvement.



Le plomb est rejeté par l'échappement sous forme de complexes PbClBr , $\text{NH}_4.2\text{PbClBr}$ et $\text{NH}_4\text{Cl.PbClBr}$ (Pierrard, 1969). Ces substances sont relativement instables et se décomposent photochimiquement. Ter Haar et al. (1971) ont identifié PbCO_3 , PbOx et $(\text{PbO})_2.\text{PbSO}_4$ comme les principaux produits de la décomposition photochimique des complexes du plomb. Olson et al. (1975) ont fait une étude sur les transformations du plomb dans les sédiments à côté des autoroutes en utilisant la diffraction des rayons X et des mesures magnétiques: ils ont constaté que le plomb se trouve principalement sous forme de PbSO_4 associé aux hydroxydes de fer magnétiques et non magnétiques. Pendant les transformations photochimiques du plomb, il forme probablement des liaisons de différentes énergies avec les poussières des autoroutes. Tous les produits dérivés du plomb sont insolubles dans l'eau, mais, lors d'une pluie, la fraction échangeable, la fraction acido-soluble et la fraction réductible peuvent se solubiliser à cause de l'acidité de la pluie et le degré de solubilisation dépend de son pH. Lors du ruissellement, le plomb dissous peut s'adsorber sur les solides en suspension, ce qui explique la formation de la fraction échangeable dans les sédiments pluviaux.

Sur la chaussée, il existe des produits basiques, comme le carbonate de calcium du ciment ou bien des poussières, qui peuvent neutraliser l'acidité de la pluie. Lors de cette neutralisation le plomb peut former d'autres produits insolubles comme les carbonates, les oxydes ou le hydroxydes, ce qui pourrait expliquer l'importance de la fraction acido-soluble des sédiments. Une autre possibilité d'expliquer le plomb particulaire est la suivant: le plomb dissous ou complexé peut s'associer avec autres composants du solide, notamment les oxydes du fer, et former la fraction réductible.

Morrison (1984) a fait des études de spéciation sur les eaux de ruissellement d'un bassin versant de 15 ha, d'un parking de quelque mètres carrés en Suède, et d'un bassin versant de 214 ha dans la banlieue de Londres. Dans les échantillons pris dans les avaloirs, il a trouvé entre 50 et 64 % du plomb dans la fraction échangeable, valeurs plus élevées que celles que nous avons mesurées. Les eaux de ruissellement étudiées par Morrison ont peut être été plus acides ou bien les types de solides en suspension différents. Mais il est aussi possible que l'eau de ruissellement du périphérique soit plus riche en métaux alcalins et alcalino-terreux, à cause des caractéristiques calcaires du bassin parisien; lors de l'association du plomb avec les solides il serait alors possible que ces métaux, notamment le calcium et le magnésium, puissent concourir avec le plomb pour les sites échangeables et diminuer la proportion de plomb dans la fraction échangeable.

3.2.11.2 Le zinc particulaire

Le zinc se trouve principalement dans la fraction acido-soluble pour les trois échantillons (31 à 50 %). La fraction échangeable se trouve en proportion importante avec 35 % dans l'échantillon P2 et 23 % dans l'échantillon P8, moins plus faible dans l'échantillon P9 (plus organique) avec 14 %.. La fraction réductible semble être légèrement supérieure dans l'échantillon plus organique P9 avec 2 %, les échantillons essentiellement minéraux P2 et P8 présentant respectivement 21 % et 14 % . La proportion de la fraction oxydable semble être à peu près la même dans les trois échantillons : 4 à 7 %. Le zinc dans la fraction résiduelle se trouve dans des proportion de celles dans la fraction oxydable, c'est à dire, 10 % en P2, 5 % en P8 et 4 % en P9.

Lors de la détermination du zinc total particulaire, nous avons observé une corrélation très nette entre la teneur du zinc et la matière volatile: nous pensions retrouver le zinc plutôt dans la fraction oxydable, mais les résultats montrent que le zinc se trouve principalement dans les fractions acido-soluble, échangeable et réductible. Les échantillons essentiellement minéraux présentent probablement plus de sites échangeables que l'échantillon plus organique, et dans ce dernière le zinc peut certainement former des complexes plus stables que les liaisons échangeables, ce qui pourrait expliquer la plus grande proportion de zinc dans les fraction acido-solubles et réductibles.

En général le zinc se trouve dans les échantillons réparti de la façon suivante :

fraction acido-soluble > échangeable > réductible > oxydable = résiduelle.

Le zinc dans les sédiments routiers est décrit comme principalement présent dans la fraction acido-soluble et la fraction réductible avec le taux le plus bas dans la fraction échangeable. Morrison (1984) dans son étude sur la spéciation de métaux dans le ruissellement urbain a trouvé le zinc particulaire principalement dans les fractions acido-soluble et réductible. Nous pouvons expliquer notre résultats de la façon suivante : lors des précipitations, il peut se produire :

- une dissolution des fractions échangeables, acido-soluble et réductible avec réabsorption sur les solides,
- lors de la neutralisation la formation de complexes dissous qui peuvent se lier plus fortement au solide, précipiter ou bien co-précipiter des produits insolubles,
- une formation de complexes plus résistant avec les solides.

3.2.11.3 Le cadmium particulaire

Le cadmium se trouve principalement associé à la fraction échangeable dans les échantillons essentiellement minéraux avec 48 % en P8 et 14 % en P2. L'échantillon plus organique en présente seulement 2 %. L'effet de l'eau de la chasse se fait peut être plus sentir sur le cadmium que sur le plomb et le zinc, parce que l'échantillon essentiellement minéral de la chambre, P8 situé hors de l'écoulement de l'eau de la chasse, présente un pourcentage plus élevé que l'échantillon minéral de la bache soumis à des extractions constantes par l'eau de la chasse. Les pourcentages de la fraction acido-soluble dans les échantillons sont : 30 % en P2, 23 % en P8 et 65 % en P8, c'est à dire un pourcentage plus important dans l'échantillon plus organique. La fraction réductible dans les échantillons sont de 42 % dans l'échantillon essentiellement minéral P2, 19 % dans l'échantillon minéral P8, et 27 % dans l'échantillon organique P9. La fraction oxydable et la fraction résiduelle ont les taux les plus bas dans tous les échantillons, de 4 % à 8 % pour la première et de 0 à 6 % pour la seconde.

Il très difficile d'analyser la répartition du cadmium car il semble qu'il soit très sensible aux eaux de la chasse. Nous pouvons dire que la distribution géochimique du cadmium dans les échantillons de la bache est la suivante:

fraction acido-soluble et réductible > échangeable > oxydable = résiduelle

et pour l'échantillon de la chambre de rétention :

fraction échangeable > acido-soluble > réductible > oxydable = résiduelle.

En conclusion le cadmium particulaire présente dans les solides des échantillons de la bache se trouve principalement dans les fractions acido-soluble et réductible. Ce résultat est en contradiction avec celui obtenue par Morrison que trouve le cadmium principalement dans la fraction échangeable.

3.2.11.4 Le fer particulaire

Dans les échantillons essentiellement minéraux, P2 et P8, le fer se trouve principalement dans la fraction résiduelle (80 à 82 %), puis dans la fraction réductible (11 à 14 %). Le pourcentage dans les autres fractions est négligeable.

L'échantillon plus organique, P9, présente une fraction résiduelle du fer plus importante avec un taux de 64 %, suivie des fraction réductible et acido-soluble en proportion semblables (environ 11 %), les autres fractions étant en proportion négligeable. Comme nous avons déjà indiqué, lors de la discussion sur la spéciation des métaux particuliers dans les échantillons de la Ferme de Savigny, le fer n'est pas toxique, mais il est un adsorbant de métaux toxiques très efficace surtout sous la forme d'oxo-hydroxyde amorphe, qui semble être la forme sous laquelle il se trouve dans nos échantillons d'après les analyses aux rayons X et de susceptibilité magnétique (Tableau 3.13)..

Nos résultats de spéciation montrent que le fer se trouve principalement dans la fraction résiduelle. Dans les publications, la plupart des chercheurs associent la fraction résiduelle à la forme cristalline. En fait on considère que les métaux de la fraction résiduelle se trouve intégrés dans le réseau cristallin de silicates, quelques auteurs ont même appelé la fraction résiduelle "fraction silicatée". Néanmoins, dans nos échantillons il n'existe pas d'argiles en quantité suffisante (1,7 % de kaolinite) pour justifier l'intégration du fer dans le réseau cristallin des silicates, et d'autre part le fer lui même ne se trouve sous aucune forme cristalline. Il reste probablement sous forme colloïdale plus ou moins ordonnée sans arriver à former des cristaux. Ce résultat justifie la réflexion nécessaire sur le concept de "fraction résiduelle" et sa stabilité: nous préférons l'appeler "fraction résistant" aux réactifs, dénomination utilisée lors de sa détermination, plutôt que de la considérer comme une fraction inerte.

Nous supposons que plus le fer est ordonné plus il sera résistant et apparaîtra dans la fraction résiduelle. Dans notre étude l'échantillon plus organique présente un pourcentage de fer résiduel sensiblement inférieur à celui des échantillons minéraux. La matière organique empêche probablement la consolidation des colloïdes en laissant une surface plus active vis à vis de métaux. Ceci pourrait expliquer pourquoi dans l'échantillon plus organique le plomb, le cadmium et en moindre proportion le zinc se trouvent dans les fractions acido-soluble et réductible. Dans ces fractions, les métaux forment certainement des complexes plus stables avec les groupes hydroxyle de la surface et un simple ajout de protons ne peut les en arracher..

3.2.11.5 Conclusions de la spéciation

Il est très difficile de présenter une conclusion simple sur les échantillons étudiés dans le poste de relevage de Courcelles en raison de l'hétérogénéité des échantillons, surtout leur teneur en matière volatile. D'autre part la chasse d'eau modifie les sédiments qui ont été amenés par la pluie, ils sont soumis constamment aux effets d'extraction et de charriage par les écoulements de l'eau de chasse. Dans la bache arrivent sûrement les particules minérales et organiques des sédiments déposés dans la chambre. D'autre part les effets d'extraction de l'eau de la chasse doivent modifier le profil de spéciation, principalement pour les métaux de la fraction échangeable. Lors d'un événement pluvieux toutes les particules minérales et organiques se trouvent probablement réunies. Nous pouvons donc calculer les teneurs moyennes de chaque métal dans chaque fraction afin de reconstituer un profil moyen de spéciation en ce site. La figure 3.19 montre les valeurs ainsi calculées.

A partir de ces valeurs moyennes de la répartition géochimique des métaux particuliers nous pouvons établir le profil suivant :

Pb et Zn

fraction acido-soluble > échangeable > réductible > oxydable > résiduelle,

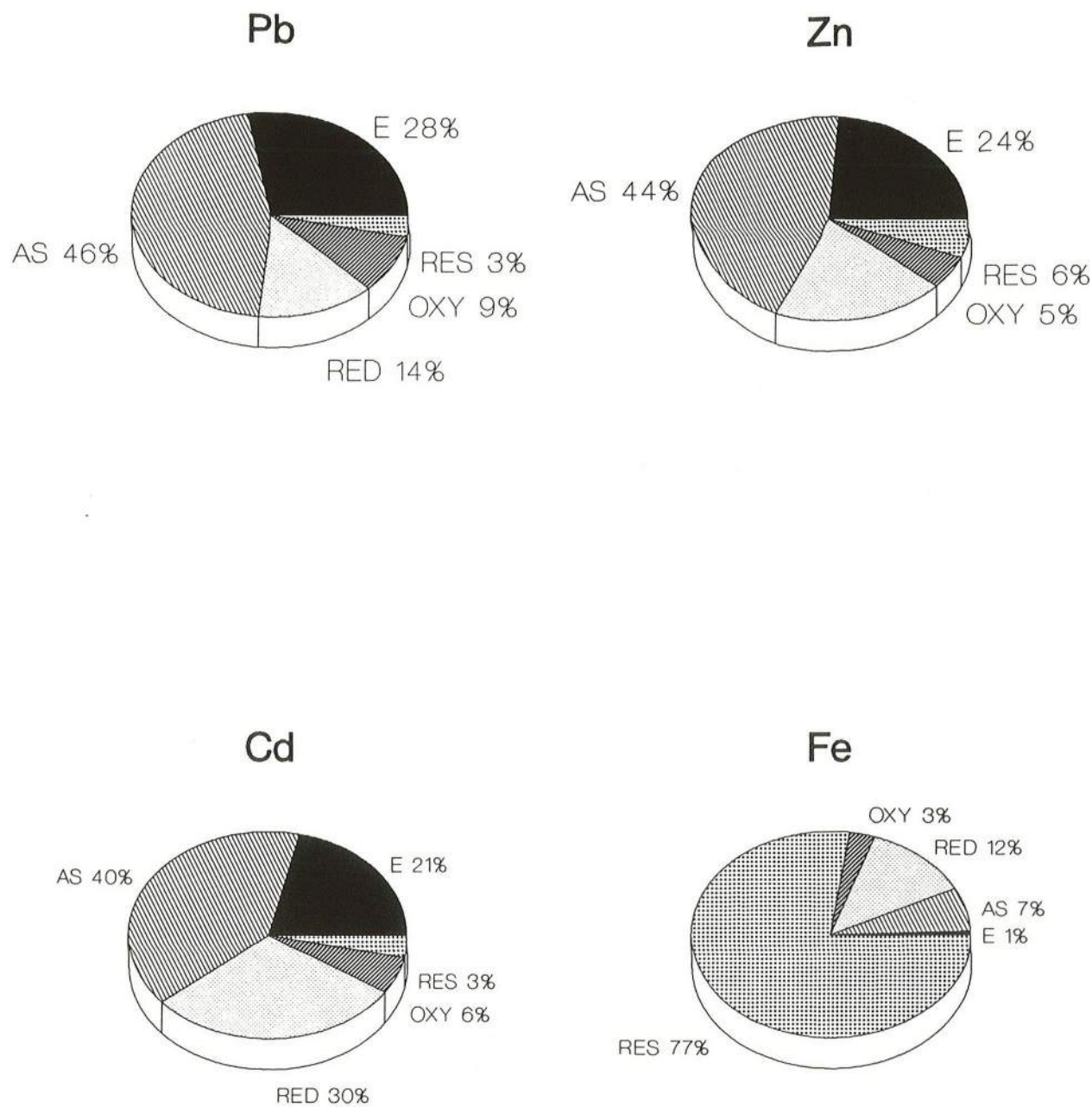
Cd

fraction acido-soluble > réductible > échangeable > oxydable > résiduelle,

Fe

fraction résiduelle > > réductible > acido-soluble > oxydable > échangeable.

Figure 3.19 Représentation graphique de la répartition géochimique moyenne des métaux dans le poste de relevage de Courcelles.



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

3.2.11.6 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité

Pour évaluer la biodisponibilité des métaux particuliers nous avons calculé les coefficients de bioaccumulation $[MS]_i/[Fe\text{ réductible}]_i$ (Cf paragraphe 3.1.7.6) du plomb et du zinc, en considérant comme MS la fraction réductible (coefficient 1) et l'addition des fractions échangeable, acido-soluble et réductible (coefficient 2). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15 Coefficients d'adsorption $[MS]_i/[Fe\text{ réductible}]_i$ des échantillons prélevés au poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique.

| Echantillons | Fraction oxydable: 1 | | Fractions éch, ac.-sol. et réductible: 2 | |
|----------------|----------------------|-----------|------------------------------------------|-----------|
| | Pb | Zn | Pb | Zn |
| | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} |
| P8 | 41 | 5 | 340 | 66 |
| P2 | 21 | 3 | 220 | 45 |
| P9 | 164 | 36 | 330 | 174 |
| Tessier (1984) | 4 | 6 | 16 | 48 |

Nous observons que les coefficients ont des valeurs plus importantes que ceux calculés par Tessier. Par rapport à la Ferme de Savigny:

- * les coefficients "1" du plomb sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés à la Ferme de Savigny mais moins importantes en ce qui concerne le zinc, sauf pour l'échantillon P9,
- * les coefficients "2" du plomb ont des valeurs plus élevées que ceux de la Ferme de Savigny. Par contre pour le zinc ils sont moins importantes.

En général les coefficients d'adsorption du plomb sont plus importants que ceux du zinc, en opposition aux valeurs trouvées à la Ferme de Savigny.

3.2.12 Evaluation de la mobilité des métaux particuliers

Nous avons indiqué que les métaux associés aux sédiments sont susceptibles d'être mobilisés si les conditions physico-chimiques changent. Nous pouvons déduire à partir des résultats de cette spéciation quels seront les métaux les plus facilement relargués des sédiments lors de variations des conditions physico-chimiques qui interviendront sur le poste de relevage.

3.2.12.1 Apports d'ions compétitifs

Par exemple lors de l'application de sel pour éviter la formation de glace sur la chaussée, ou bien lors de l'arrivée de fortes pluies précédées d'une longue période de temps sec, ou bien lors du mélange de ces solides avec les eaux usées d'un réseau unitaire, ou d'une station d'épuration):



3.2.12.2 La diminution du pH

Il peut être due : à l'acidité de la pluie, aux accidents tels que le déversement de produits acides, aux produits acides utilisés lors du nettoyage du tunnel et de la chaussée, et aux boues activées dans les réacteurs de station d'épuration (pendant la dégradation de la matière organique il se produit des acides organiques qui font augmenter l'acidité dans les réacteurs ou bien en milieu anaérobies la réduction des sulfates produit de l'acide sulfhydrique qui peut diminuer le pH):



3.2.12.3 La diminution du potentiel redox Eh

Par exemple dans les dépôts des canalisations ou des collecteurs et dans le fond des rivières, les sédiments peuvent se trouver en état anoxique, ou bien dans les réacteurs de traitement des eaux usées, par fermentation anaérobie:



3.2.12.4 Destruction de la matière organique

Par voie biochimique ou chimique:



Nous avons calculé le pourcentage moyen des métaux associés à chaque fraction pouvant être éventuellement remobilisé. Les relargages les plus faciles à obtenir sont ceux provenant des apports d'ions compétitifs et de la diminution du pH: ils concernent les métaux associés aux fractions échangeables et acido-solubles. De ce fait, le relargage potentiel global des métaux liés aux sédiments seront le suivant :

Pb 73 %

Zn 68 %

Cd 61 %

Vu la mobilité que présente ces métaux ces solides ne pourront donc subir aucune valorisation agricole ou non-agricole et leur dépôt en décharge doit se faire sur de sites spéciaux et non avec les ordures ménagères.

3.2.13 Evaluation des charges de métaux lourds au Poste de Relevage de Courcelles

Nous avons effectué notre campagne de prélèvements dans le poste de relevage de Courcelles par temps sec, néanmoins, nous avons fait une évaluation des charges métalliques transférées par les pompes: ces charges seront une approximation des charges de métaux provenant du ruissellement sur la chaussée en temps de pluie. Pour effectuer cette évaluation, nous nous basons sur:

les volumes d'eau évacués par les pompes (en temps sec et en temps de pluie),

les résultats des analyses de métaux totaux et de MES dans les échantillons prélevés par les pompes lorsqu'elles se mettent à fonctionner,

les résultats de métaux totaux particuliers et de la spéciation géochimique.

Le Service de Développement et Recherche de l'Agence de Bassin Seine-Normandie a réalisé sept campagnes de mesures: une en Mai, 4 en Juin, une en Juillet et la dernière en Septembre 1989. Le tableau 3.15 indique les résultats obtenus en volumes, MES et métaux totaux dans les échantillons d'eau brute prélevés au cours de ces la campagne.

Tableau 3.16 Résultats des analyses des échantillons lors de la campagne d'évaluation de charges métalliques (d'après SDRAFBSN, 1989).

| Méteo | Temps sec | | Temps Pluie | | | | |
|--------------------|-----------|------|-------------|-------|-------|--------------|-------|
| Bilan | A | B | C | D | E | F | G |
| Mois | Mai | Juin | Juin | Juin | Juin | Juin-Juillet | Sept. |
| Date | 12-18 | 7-13 | 2-5 | 5-7 | 22-29 | 29/6-5/7 | 12-13 |
| V(m ³) | 383 | 342 | 278 | 214 | 198 | 220,0 | 174,0 |
| MES (mg/l) | 24,0 | 19,0 | 91,0 | 300,0 | 218,0 | 200,0 | 394,0 |
| Pb (mg/l) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,25 | 0,5 | 0,5 | 1,4 |
| Zn (mg/l) | 0,08 | 0,04 | 0,38 | 0,6 | 0,35 | 0,55 | 0,9 |
| Cd (mg/l) | - | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,05 |

Les volumes en temps de pluie sont les volumes totaux, c'est à dire, le volume d'eau de pluie plus le volume de l'eau de la chasse. Chacune des trois pompes est capable de vidanger environ 400 m³/h, ce qui signifie que lors des précipitations l'eau est évacuée rapidement, bien que la chasse continue à fonctionner. C'est pour cette raison que nous indiquons les dates dans le tableau 3.15, parce que dans ces périodes on prend en compte les eaux des événements pluviaux augmentées des eaux des chasse dans les volumes déversés par les pompes.

Au niveau de la représentativité des échantillons, les pompes péristaltiques qui prennent les échantillons aspirent les eaux de pluie avec les eaux de la chasse. Nous observons dans ce tableau une nette augmentation des MES dans les échantillons pris par temps de pluie, mais, une partie de ces solides vient probablement de la remise en suspension de solides décantés dans la surface de la chambre et dans la bêche par temps sec et nous ne pouvons pas déterminer la quantité exacte de solides charriés par la pluie. Malgré cet inconvénient nous avons calculé les charges des métaux, non pas les charges amenées par la pluie mais plutôt les charges transportées par les pompes vers le réseau d'assainissement.

Pour effectuer ce bilan de charges, nous avons calculé la masse totale de métaux en multipliant le volume d'eau par la concentration totale de métal dans les échantillons brut analyses par le SDR-AFBSN. Pour les métaux totaux particuliers nous avons calculé la masse totale de solides à partir de la valeur des MES, le volume d'eau et la concentration de métal total particulière: nous avons pris comme base de calcul les concentrations moyennes des métaux particuliers (Pb 2360, Zn 1110 et Cd 13 mg/kg matière sèche). La différence entre la charge totale de métaux et les charges de métaux particuliers nous permet d'évaluer la charge de métaux dissous. Nous avons observé, lors de la discussion des métaux totaux particuliers, que les concentrations ne varient pas beaucoup dans le temps, ce qui nous permet des les utiliser dans ce calcul des charges. Les bilans des résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.16.

Tableau 3.17 Bilans des charges des métaux au Poste de Relevage de Courcelles (d'après les valeurs du tableau 3.16).

| Météo | Temps sec | | Temps de pluie | | | | |
|--------------------|-----------|-------|----------------|-------|-------|----------|-------|
| Bilan | A | B | C | D | E | F | G |
| | Mai | Juin | Juin | Juin | Juin | Jn-Jl | Sept. |
| Date | 12-18 | 7-13 | 2-5 | 5-7 | 22-29 | 29/6-5/7 | 12-13 |
| V(m ³) | 383,6 | 342,0 | 278,2 | 214,0 | 198,0 | 220,0 | 174,0 |
| MES(kg) | 9,2 | 6,5 | 25,0 | 64,0 | 43,0 | 44,0 | 68,5 |
| Pbt(g) | 191,8 | 171,0 | 139,1 | 267,5 | 99,0 | 110,0 | 243,6 |
| Pbd(g) | 170,1 | 155,6 | 79,3 | 115,7 | 0,0 | 6,0 | 81,4 |
| Pbd(%) | 88,6 | 91,1 | 57,0 | 43,3 | 0,0 | 5,4 | 33,5 |
| Pbp(g) | 21,7 | 15,4 | 59,8 | 151,8 | 102,1 | 104,0 | 162,2 |
| Pbp(%) | 11,3 | 8,9 | 43,0 | 56,7 | 103,0 | 94,6 | 66,5 |
| Znt(g) | 30,7 | 13,7 | 105,7 | 128,4 | 69,3 | 121,0 | 156,6 |
| Znd(g) | 20,5 | 6,5 | 77,7 | 57,2 | 21,5 | 72,2 | 80,6 |
| Znd(%) | 67,0 | 43,3 | 73,5 | 44,6 | 31,0 | 59,7 | 51,5 |
| Znp(g) | 10,2 | 7,2 | 28,0 | 71,2 | 47,9 | 48,8 | 76,0 |
| Znp(%) | 33,0 | 52,6 | 26,5 | 55,4 | 69,0 | 40,3 | 48,5 |
| Cdt(g) | - | 6,8 | 5,6 | 4,3 | 3,9 | 4,4 | 8,7 |
| Cdd(g) | - | 6,8 | 5,3 | 3,5 | 3,4 | 3,9 | 7,8 |
| Cdd(%) | - | 98,8 | 94,3 | 81,1 | 86,3 | 87,4 | 90,0 |
| Cdp(g) | - | 0,1 | 0,3 | 0,8 | 0,5 | 0,6 | 0,9 |
| Cdp(%) | - | 4,2 | 5,7 | 18,9 | 13,7 | 12,6 | 10,0 |

t: totaux; d: dissous; p: particulaire

3.2.13.1 Bilan A

Les prélèvements du bilan A ont été effectués du 12 au 18 Mai 1989 par temps sec. Une partie des solides a été emportée par une pluie de 9 mm le 10 mai et le jour de début du prélèvement par une autre pluie de 6 mm. Les solides ont été "lavés" par les eaux de la chasse pendant les six jours qu'a duré le prélèvement. Le volume total de l'eau de la chasse a été de 383 m³. Ces eaux contenaient 9,2 kg de solides, 192 g de plomb total dont 89 % était dissous. Le zinc total relevé par les pompes était de 31 g avec 67% sous forme dissoute.

La faible concentration de plomb et zinc particuliers est due à la faible concentration de solides dans les eaux relevées. Il nous semble que le plomb se trouve moins fortement lié aux solides que le zinc vu son fort pourcentage dans la phase dissoute, 88,6 % contre 67 % pour le zinc. Il est possible que le plomb et le zinc dissous proviennent de la fraction échangeable des particules.

3.2.13.2 Bilan B

Les prélèvements pour le bilan B ont été fait du 7 au 13 Juin 1989. Les dernières pluies précédant le début de l'échantillonnage ont été: le 2 Juin (2 mm), le 3 juin (11,5 mm), le 4 Juin (0,5 mm) et le 6 juin (10,5 mm). L'entretien du boulevard périphérique avait été effectué les 17 et 23 Mai. Les solides déposés dans la chambre et la bache ont été soumis à l'extraction de l'eau de la chasse pendant 7 jours avec un volume de 342 m³. Les eaux de chasse ont apporté 6,5 kg de solides, 171 g de plomb (91 % dissous), environ 14 g du zinc (47 % dissous) et environ 7 g du cadmium (99 %

dissous).

En conclusion, par temps sec les eaux de chasse sont très peu chargées en solides, elles envoient au réseau d'assainissement sous forme dissoute, surtout le plomb et le cadmium, ce qui pourrait représenter un risque pour la station d'épuration d'Achères.

3.2.13.3 Bilan C

La campagne d'échantillonnage pour le bilan C a été réalisée entre le 2 et le 5 Juin 1989. Il y a eu 10 jours de temps sec du 13 au 23 Mai, suivi de 3 jours de faibles pluies : le 24 Mai (2,5 mm), le 25 Mai (0,5 mm) et le 29 Mai (2,5 mm). Puis trois jours de temps sec précédant le début de la prise des échantillons.

L'échantillonnage a commencé le 2 juin à 12 h, une pluie de 2 mm arrivait ce jour là entre 14 h et 16 h, une autre précipitation de 9 mm tombait le 3 Juin entre 1h30 et 4h30, le 4 et 5 Juin ont été relevées de faibles pluies (0,5 mm). Un total de 14,5 mm de pluie est donc tombé pendant la campagne de prélèvement.

Les échantillons prélevés sont des mélanges des eaux de pluie et des eaux de chasse. Ces faibles pluies n'ont pas fait augmenter de façon significative la concentration de MES (91 mg/l). Le mélange des eaux de pluie et de chasse a transporté 25 kg de solides, 139 g du plomb (57 % dissous), 106 g de zinc (73,5 % dissous) et 5,56 g du cadmium (94,3 % dissous).

Nous observons une augmentation significative du flux de plomb particulaire, l'augmentation de MES est probablement à l'origine de cette augmentation, ce qui montre bien la préférence de ce métal pour cette phase. Par contre nous observons une augmentation du zinc dissous, les eaux de pluie présentent probablement plus de substances avec lesquelles le zinc a formé des complexes solubles: le long temps sec précédant les petites pluies est peut être à l'origine de l'augmentation de ces substances dans les eaux de ruissellement. Le cadmium a augmenté un peu la proportion des métaux particuliers, de 1,2 à 5,7 %.

3.2.13.4 Bilan D

La période de prélèvement de ce bilan s'étendait du 4 au 7 Juin 1989. Il y a eu une pluie importante (11,5 mm) le 3 Juin, un jour avant le début de l'échantillonnage, cette pluie a probablement emporté des quantités importantes de solides dans la chambre de stockage et dans la bache. Le 4 Juin il y a eu une petite pluie de 0,5 mm. Le 5 Juin est tombé une autre faible pluie de 0,5 mm. Le 6 Juin est arrivée une pluie importante de 10,5 mm, et d'autres pluie sont arrivées le 7 Juin (2,5 et 0,5 mm).

La chasse fonctionnant normalement a dilué les échantillons. Nous observons une importante augmentation (64 kg) des charges de solides, mais les charges des métaux ont aussi augmenté. Elles ont été pour le plomb de 267 g (43 % dissous), pour le zinc de 128 g (44,6 % dissous) et pour le cadmium 4,28 g (81 % dissous).

Ces résultats montrent une augmentation des proportion de métaux particuliers pour les trois éléments étudié et spécialement pour le zinc et le cadmium. L'augmentation de solides en suspension a fait augmenter la quantité de sites sur la surface du solide sur lesquels les métaux peuvent se fixer. Nous confirmons ce que d'autres chercheurs ont déjà observé: l'augmentation de l'intensité de la pluie fait augmenter la quantité de solides transportés par le ruissellement pluvial.

3.2.13.5 Bilan E

La campagne d'échantillonnage pour ce bilan a été réalisée du 22 au 29 Juin 1989, après un temps sec de 13 jours. Pendant le 22, 23, 24 et 25 Juin il n'y a eu aucune pluie, c'est à dire que pendant ces jours n'a été prélevée que d'eau de la chasse. Le 26 Juin il y a eu une pluie de 2,5 mm, le 27 une autre pluie plus importante de 9,5 mm, et un temps sec les 28 et 29 Juin (jour final du prélèvement). Il faut signaler que pour cette campagne la chasse principale a été arrêtée, les autres ont continué à diluer les

échantillons pris mais en moindre proportion.

Les charges dans cette période ont été de: 43 kg de solides, 99 g de plomb (100 % particulaire), 69,3 g du zinc (31 % dissous) et 3,96 g du cadmium (86,3 % dissous). Nous observons une diminution des charges de métaux totaux et des solides par rapport à la campagne antérieure: cela montre bien l'importance de l'intensité de la pluie, dans cette campagne il y avait eu une seule pluie importante (9,5 mm) par contre dans la campagne antérieure il y avait eu une pluie de 11,5 et une autre de 10,5 mm.

Nous observons comme dans le bilan antérieur une augmentation de la proportion de métaux particuliers, notamment pour le plomb et un peu plus pour le zinc. Le fait de diminuer le volume d'eau de chasse a diminué probablement la quantité des métaux extraits par ces eaux et par conséquent contribué à l'augmentation de la proportion des métaux particuliers.

3.2.13.6 Bilan F

La campagne de prélèvement pour ce bilan a été effectuée du 29 Juin au 5 Juillet 1989. Il y a eu un temps sec du 7 Juin au 26 Juin, une pluie de 2,5 mm le 26 Juin, suivie d'une autre pluie le 27 Juin (9,5 mm) et un temps sec jusqu'au début de l'échantillonnage. Le prélèvement des échantillons a commencé le 29 Juin à 17 h, et il y a eu deux pluies le 4 Juillet (8 mm et 1 mm respectivement), puis un temps sec jusqu'à la fin du prélèvement. La chasse principale était arrêtée et la pluie du 27 Juin (9,5 mm) avait apporté dans le réseau une pollution particulaire qui s'est étalée dans la chambre de stockage et dans la bache de relevage. Les chasses diminuées n'ont pas été capables d'assurer le transport des solides vers la bache. Dans cette campagne nous avons mesuré une charge de 44 kg de MES, 110 g de plomb (5,4 % dissous), 121 g du zinc (60 % dissous) et 4,4 g du cadmium (87 % dissous). Comme dans la campagne antérieure le plomb se trouve mieux fixé sur la fraction particulaire, probablement en raison de la diminution du volume de l'eau de chasse mais aussi de l'augmentation de la quantité des solides antérieurement déposés dans la chambre.

3.2.13.7 Bilan G

Pour effectuer ce dernière bilan la campagne de prélèvements a été organisée du 12 au 13 Septembre, une période aussi courte permettant d'éviter la dilution des échantillons par l'eau de la chasse. Après un temps sec du 1^{er} au 10 Septembre (10 jours), une pluie de 5,6 mm a eu lieu le 11 Septembre, la veille du début du prélèvement. Ce prélèvement a commencé le 12 Septembre à 12 h, et ce jour là il y a eu une pluie de 7 mm et une autre de 13 mm. Le 13 Septembre une autre pluie de 3 mm est arrivée avant la fin de la campagne. Nous pouvons dire que les échantillons pris dans cette campagne sont les plus représentatifs des eaux de pluie.

Nous avons calculé une charge de 68,5 kg de solides, 244 g de plomb (33,5 % dissous), 80,6 g du zinc (51,5 % dissous) et 8,7 g du cadmium (90 % dissous). Ces résultats montrent l'importance de l'intensité de la pluie et aussi de la période de temps sec. Nous avons eu la pluie la plus intense de toutes les campagnes (13 mm) et le même jour une autre (7 mm) ce qui a fait augmenter le volume d'eau qui a traversé la chambre de stockage et la bache, déjà chargées en solides à cause de la diminution du débit l'eau de chasse: ceci a fait augmenter la charge de solides relevée par les pompes, mais dans ces conditions nous ne pouvons pas distinguer la quantité de solides véhiculés seulement par la pluie de celle de la remise en suspension des solides antérieurement déposés.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes de ces bilans :

En temps sec :

- * Les eaux de chasse transportent des effluents peu chargés en solides;
- * Les charges du plomb et du cadmium sont du même ordre de grandeur que lors des pluies faibles; les charges du zinc sont plus faibles dans les eaux de chasse que dans les eaux des pluies faibles;
- * Les métaux sont transportés principalement sous formes dissoutes plutôt que

particulaires;

- * Les métaux dissous proviennent probablement de la fraction échangeable des solides déposés dans la chambre et la bêche.

En temps de pluie :

- * Les charges de solides augmentent considérablement;
- * Légère augmentation des charges du plomb et cadmium; et une forte augmentation des charges du zinc sont observées;
- * Le plomb est transporté en moyenne à 72 % sous forme particulaire, alors que le zinc est partagé également entre forme dissoute et particulaire; et que le cadmium est principalement sous forme dissoute (en moyenne pour 88 %);
- * Nous n'avons pas pu déterminer dans quelle proportion les charges mesurées pour chaque pluie sont véhiculées par les eaux provenant du ruissellement de la chaussée à cause de la dilution des eaux de la chasse et de la remise en suspension des solides déposés précédemment dans la chambre et dans la bêche.

Malgré la dilution des échantillons par les eaux de la chasse et le problème de la remise en suspension des solides, nous avons comparé ces résultats avec ceux rapportés dans les publications. Dannecker et al. (1990) ont étudié la répartition des métaux entre les phase dissoute et particulaire dans les eaux de ruissellement sur les surfaces de rues à fort trafic et sur les surfaces de rues en zones industrielles. Ils ont pris les échantillons dans les avaloirs. Ils ont trouvé 32,2 % du plomb sous forme dissoute; 52 % du zinc et 94 % du cadmium sous forme dissoute. Ces résultats sont très proches des résultat moyens des 7 campagnes de mesures décrites ci-dessus.

Morrison et al. (1984) ont étudié la distribution des métaux dissous et particulaires dans les eaux de pluie à la sortie des collecteurs séparatifs. Ils ont trouvé le plomb présent à 4,2 % et 13,2 % dans la phase dissoute; le zinc dissous entre 74,6 % et 83,6 % et le cadmium dissous entre 65,8 % et 74,1 %. Nous avons relevé ci-dessus un peu plus de plomb dissous, presque le double de zinc particulaire et le même ordre de grandeur de cadmium dissous. Les différences peuvent venir du fait que Morrison a travaillé à la sortie des égouts et nous plutôt à l'entrée: la situation de la chambre de relevage de Courcelles est plus proches des avaloirs que de la sortie d'un collecteur; l'eau dans un collecteur est en effet en contact avec les dépôts des égouts, ce qui peut modifier la distribution des métaux entre les phases.

Nous avons calculé les charges de métaux par unité de surface du périphérique, nous avons pris comme base de calcul les charges moyennes de métaux totaux par temps de pluie. Il faut signaler que ce calcul est très approximatif parce que les charges dépendent fortement de l'intensité de la pluie et de la période de temps sec précédant l'échantillonnage, les moyennes mesurées ont été : 172 g pour le plomb, 116 g de zinc et 5,37 g de cadmium. La superficie totale de la zone étudiée a été de 30.000 m². Les charges calculées par unité de surface calculées ont été : 5,6 mg/m² de plomb, 3,8 mg/m² de zinc et 0,18 mg/m² de cadmium. Ng (1987) a calculé les charges par unité de surface dans les eaux de ruissellement d'une zone de 10,3 ha avec une occupation de sol fortement industrialisé, il a calculé les charges suivantes: 0,36 mg/m² pour le plomb, 91 mg/m² pour le zinc et 0,05 mg/m² pour le cadmium. Nous avons donc observé en moyenne des charges de métaux par unité de surface:

- * 15 fois supérieures pour le plomb,
- * 3,4 fois pour le zinc et
- * 3,5 fois pour le cadmium

que les valeur de Ng: cela montre bien l'influence du trafic routier (100.000 voitures par jour dans la zone du périphérique étudiée) dans la contamination des eaux pluviales, surtout pour le plomb.

3.2.14 Conclusions

Les teneurs du plomb, zinc, cadmium, fer et manganèse totaux particulières mesurées au poste de relevage de Courcelle du boulevard périphérique sont plus fortes que celles trouvées dans la Ferme de Savigny, mais à peu près équivalentes à celles du collecteur de la Morée et du Lac de Créteil. La concentration en zinc total des sédiments dépend de la teneur en matière volatile, cette dépendance est moindre pour le cadmium et nulle pour le plomb. En conséquence les sédiments issus de ce boulevard périphérique doivent être classés comme exceptionnellement contaminés.

Les profils de répartition géochimique spéciation des métaux sont les suivants :

Pb et Zn

fraction acide-soluble > échangeable > réductible > oxydable > résiduelle,

Cd

fraction acido-soluble > réductible > échangeable > oxydable > résiduelle,

Fe

fraction résiduelle > > réductible > acido-soluble > oxydable > échangeable.

Les sédiments de ce poste de relevage du boulevard périphérique ne peuvent avoir aucune valorisation agricole ou non-agricole et leur mise en décharge doit se faire en dans des sites spéciaux et non avec les ordures ménagères par suite de la mobilité que présente ces métaux.

En ce qui concerne les flux des métaux, en *temps sec*, les métaux sont transportés principalement sous formes dissoutes que particulières. En *temps de pluie* les métaux sont transportés de la forme suivante: le plomb principalement sous forme particulaire, le zinc est partagé également entre forme dissoute et particulaire et le cadmium principalement sous forme dissoute. Les charges des métaux calculées ont été : plomb 5,6, zinc 3,8 et cadmium 0,18 mg/m².

3.3 BASSIN DE BEQUIGNEAUX

Nous avons indiqué que l'un des grands problèmes pour la caractérisation des métaux lourds dans les eaux pluviales est la représentativité des échantillons. Dans le cas du bassin de retenue en eaux de la Ferme de Savigny les eaux de pluie étaient mélangées avec les eaux de la nappe phréatique et des eaux parasites; dans le cas du poste de relevage de Courcelles du Boulevard Périphérique parisien les eaux de ruissellement étaient mélangées en partie avec les solides décantés lors des pluies antérieures.

Nous nous sommes associés avec les équipes de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, du Centre de Recherche et de Gestion des Ressources Naturelles et de l'Environnement (CERGRENE-ENPC-ENGREF) et de la Lyonnaise des Eaux de Bordeaux. Le programme de recherche de ces équipes a porté sur l'étude du transfert des solides dans les réseaux d'assainissement en temps de pluie. Un des sites de ce programme de recherche était la caractérisation des solides transférés dans le bassin de retenue de "Béquigneaux" à Bordeaux.

Les eaux qui arrivent dans ce bassin de retenue, véhiculées par un réseau pluvial séparatif auraient pu être rejeté directement en milieu naturel. Par contre leur passage en bassin de retenue a facilité la prise d'échantillons sur des sites et à des moments précis, échantillons qui nous ont permis des études spécifiques quant aux caractéristiques des métaux et en particulier celles de leur biodisponibilité et de leur mobilité.

Dans cette opération nous avons recueilli la totalité d'une pluie ce qui nous assure la représentativité des échantillons; de plus, la bonne décantation des solides transportés nous a permis d'en récupérer des quantités suffisantes pour réaliser des mesures de métaux totaux particuliers et de spéciation géochimique. D'autre part, des équipements installés dans ce bassin nous ont permis d'avoir des informations sur le débit, la concentration des matières en suspension à l'entrée et la sortie du bassin, et ainsi de calculer les charges métalliques apportées par la pluie et celles rejetées en milieu naturel.

3.3.1 Description du site

Le bassin de retenue Béquigneaux est un bassin revêtu et sec situé sur un **collecteur pluvial** assez strict, car il reçoit peu d'eaux usées. Il draine les eaux de ruissellement d'un bassin versant de 672 ha localisé à l'est de la ville de Bordeaux. La figure 3.20 montre la localisation de ce bassin à la ville de Bordeaux.

La retenue est un ouvrage trapézoïdal à berges verticales avec une grande base de 165 m et une autre plus petite de 26,5 m, et une hauteur de 1,82 m. La figure 3.21 montre un diagramme de ce bassin. La hauteur utile est de 2,2 m pour une capacité de 35.000 m³.

3.3.2 Fonctionnement hydraulique

Les eaux arrivent de l'amont par deux collecteurs, l'un à section circulaire de diamètre de 1,8 m et l'autre étant un dalot rectangulaire de 5 m par 3 m.

Les deux collecteurs confluent en faisant entre eux un angle supérieur à 90° juste avant de déboucher à hauteur du bassin dans une chambre de dessablement à ciel ouvert. Dans l'axe de la chambre, en aval, un collecteur de 1,2 m évacue les eaux par temps sec et lors des petites pluies. Lorsqu'on atteint le seuil de saturation de la station

de relèvement vers laquelle se dirige ce collecteur, ou lorsque le niveau de l'eau, arrivant de l'amont, dépasse une valeur fixée, une vanne réduit ou annule le débit de fuite en obturant partiellement ou totalement le collecteur de sortie. Le bassin commence alors à se remplir. La chambre de dessablement se situe au niveau de la petite base. C'est par là que le bassin est alimenté et qu'il se vide. Le débit d'alimentation peut être assez bien évalué lorsque la vanne est fermée, par la mesure en continu de la hauteur d'eau, si on connaît bien la surface du bassin et s'il n'y a pas trop de perturbation au niveau de la sonde. Par contre, lorsque le niveau d'eau atteint la cote 1,2 m (le radier du bassin est à la cote 30 cm) il y a surverse dans un dalot adjacent à la chambre de dessablement, du côté opposé du bassin. L'eau peut alors s'écouler dans un collecteur de 1,8 m de diamètre, parallèle au collecteur de sortie si une vanne de régulation le permet.

Lorsque l'eau atteint la cote 1,8 m, la vanne du collecteur de diamètre 1,8 m s'ouvre totalement on perd alors de la précision dans l'évaluation du débit arrivant au niveau du bassin, car on ne peut que très imparfaitement calculer le débit lâché par la vanne (une approximation satisfaisante peut tout de même être faite).

3.3.3 Equipement du bassin

Nous avons installé pour l'expérimentation menée le 19 Octobre 1989 :

* **à l'entrée**, dans une zone de fort mélange, et dans un endroit très proche du fond du collecteur:

- a) une pompe vortex (diamètre de passage égale à 35 mm) alimentant, grâce à un système d'électrovannes cinq bidons de 200 l chacun. Chaque bidon nous permis d'accéder aux caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques des échantillons d'eau et sédiments d'une tranche de l'hydrogramme du ruissellement,
- b) un préleveur automatique (à pas de temps constant) donnant les pollutogrammes de la crue,
- c) un appareil de mesure enregistrant la hauteur d'eau dans le bassin,

* **au fond du bassin**, douze pièges à sédiments qui permettent, pour une crue donnée, d'effectuer des mesures de métaux totaux, de distribution géochimique de ceux-ci et des mesures hydrodynamiques (granulométrie, vitesse de chute et densité) sur les solides déposés dans chacune des zones de sédimentation,

* **à la sortie** du bassin, nous avons prélevé un échantillon de 400 l pour compléter les mesures effectuées sur les échantillons d'entrée et sur les solides récupérés au fond du bassin.

3.3.4 Pluviométrie

Un pluviographe à augets était déjà en place. Les pluviogrammes bruts transmis par la Lyonnaise des Eaux de Bordeaux ont été dépouillés à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.

Pour effectuer le dépouillement, nous avons été amenés à adopter un critère pour décider de l'absence de pluie. En effet, la seule déduction rigoureuse qui puisse être tirée de la présence d'un palier dans le pluviogramme brut est que l'intensité moyenne de la pluie tombée pendant toute la durée brute du palier (entre les deux basculements qui le limitent) est :

$$I_p < \Delta P / T$$

P est la valeur de la hauteur d'eau précipitée correspondant à un basculement,

et T la durée totale du palier d'enregistrement appelée "durée brute"

La solution est alors de définir un seuil minimal Ipe pour Ip: si $I_p < I_{pe}$ le palier est considéré comme représentatif d'une pluie nulle. Le choix de Ipe dépend essentiellement de la climatologie de la région étudiée. Dans notre étude, un seuil Ipe de 0,1 mm/h a été adopté. Cette valeur de Ipe nous permet de tenir compte des pluies d'intensité faible. A la base de ce critère, le tableau 3.18 présente les caractéristiques de la pluie étudiée.

Tableau 3.18 Caractéristiques de la pluie étudiées au bassin de Béquigneaux.

| Date | Hauteur d'eau (mm) | Début | Fin | Durée | Intensité moy (mm/h) |
|----------|--------------------|--------|--------|--------|----------------------|
| 19.10.89 | 11,4 | 4 h 57 | 7 h 31 | 2 h 24 | 4,44 |

3.3.5 Débitmétrie

Comme rappelé ci-dessus le bassin de retenue Béquigneaux est un ouvrage à berges verticales; le débit d'alimentation peut être évalué avec une précision satisfaisante, lorsque la vanne de fuite est fermée, par la mesure de la hauteur d'eau, connue grâce à une sonde déjà en place à l'entrée du bassin. Pour la pluie étudiée la sonde à ultrasons est tombée en panne. Nous avons disposé seulement des valeurs de hauteur maximale d'eau dans le bassin ainsi que des heures de début et fin d'alimentation en eau de ce bassin. Ces informations nous ont permis de calculer un débit moyen pour le temps de la crue. Le tableau 3.19 présente ces résultats.

Tableau 3.19 Caractéristiques débitométriques de la pluie.

| Date | Début | Fin | Volume d'eau | Débit moyen d'entrée |
|----------|--------|---------|----------------------|-----------------------|
| 19.10.89 | 6 h 30 | 11 h 30 | 14329 m ³ | 0,8 m ³ /s |

Le temps entre le début de la pluie et le début d'alimentation du bassin a été de 1 h 33 et celui entre la fin de la pluie et la fin d'alimentation a été de 4 h 59.

3.3.6 Prélèvement des échantillons

Pour la pluie étudiée, nous avons obtenu deux échantillons d'eau brute de l'entrée, conditionnés chacun dans un bidon de 200 l. Ces échantillons correspondent à deux tranches du volume total d'eau recueilli dans le bassin. Le premier échantillon (BE1) a été prélevé alors que la hauteur d'eau du bassin variait de 0 à 70 cm (première tranche de la pluie) et le deuxième échantillon (BE2) lors de variations de 70 à 120 cm (deuxième tranche de la pluie). Le tableau 3.20 montre les volumes et les caractéristiques physico-chimiques correspondant aux deux tranches.

Figure 3.20 Localisation du bassin de Béquigneaux à Bordeaux.

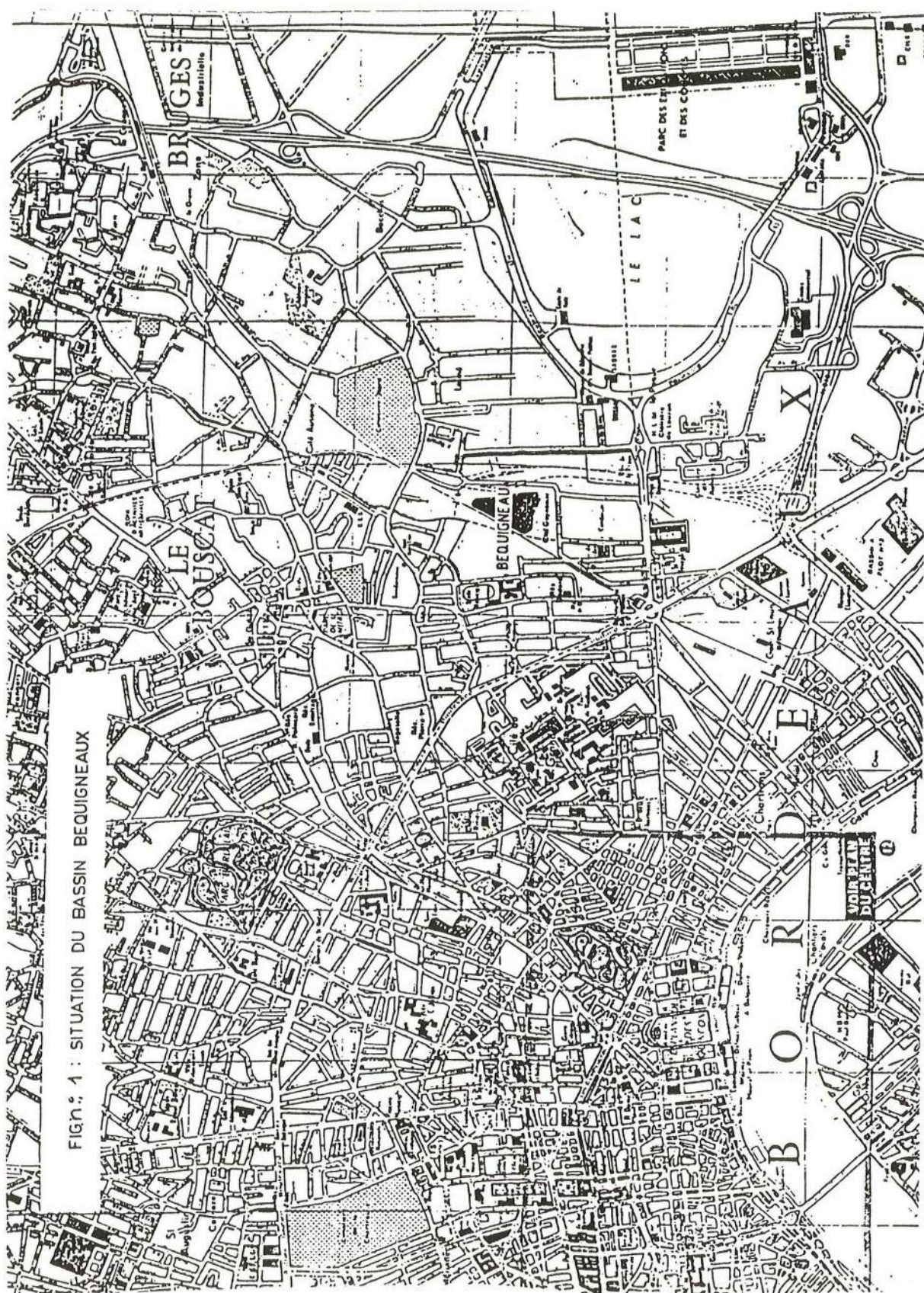


Figure 3.21 Diagramme du bassin de Béquigneaux et des modes de collecte d'échantillons d'eau et de sédiments décantés (d'après Chebbo, 1992).

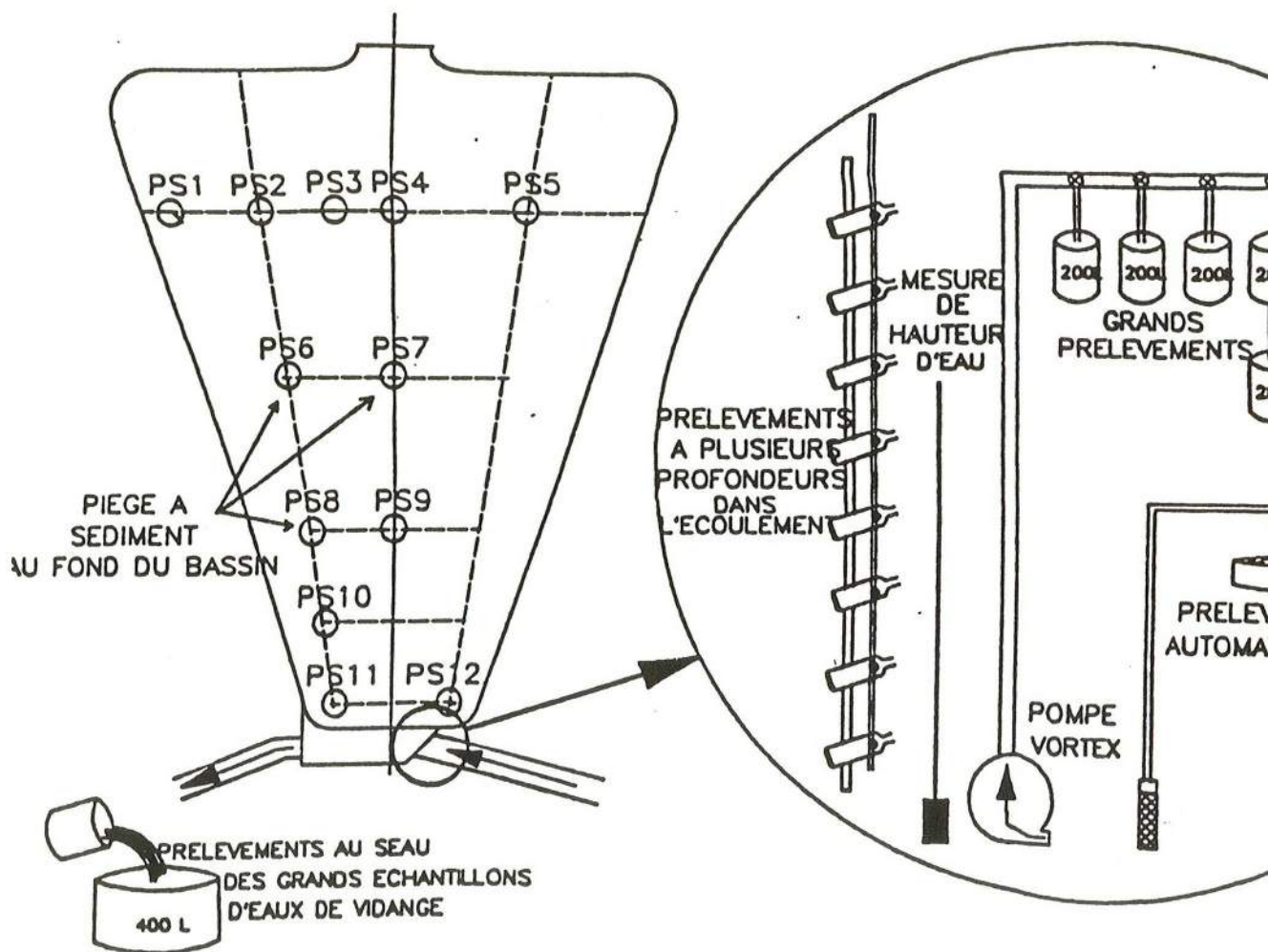


Figure 3.22 Localisation des sites de prélèvement des solides décantés dans le fond du bassin de retenue de Béquigneaux ((d'après Chebbo, 1992).

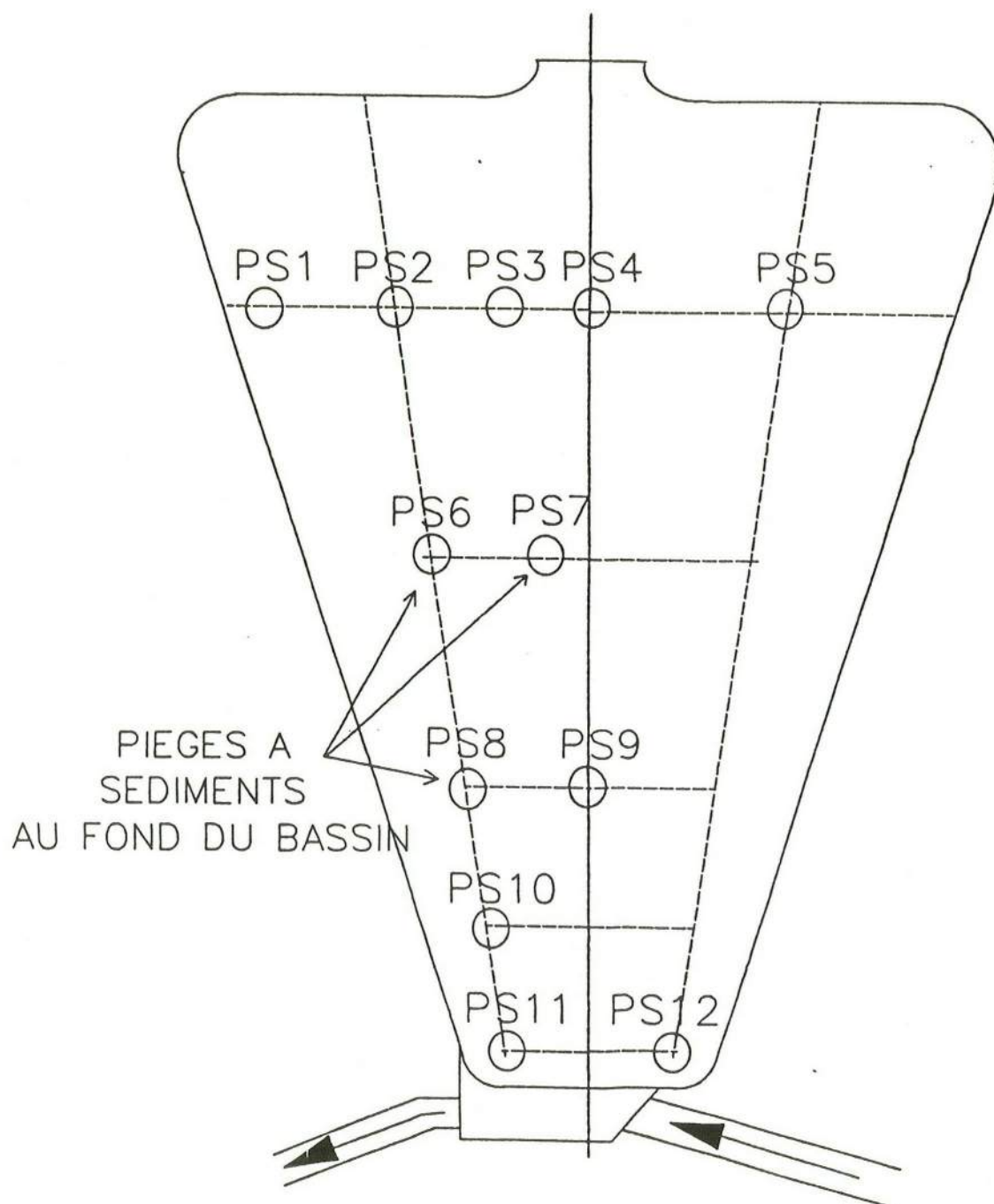


Tableau 3.20 Volumes et caractéristiques physico-chimiques des eaux d'entrée au bassin de Béquigneaux.

| | Entrée | | Vidange | | | |
|--------------------------|--------|-------|---------|-------|-------|------|
| Echantillon | BE1 | BE2 | BS1 | BS2 | BS3 | BS4 |
| Volume (m ³) | 5.302 | 8.500 | 4.182 | 4.428 | 4.428 | 764 |
| MES (mg/l) | 735 | 177 | 66 | 53 | 40 | 39 |
| pH | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Eh (mV) | +333 | +433 | +450 | +453 | +458 | +462 |
| Conductivité (S/cm) | 205 | 145 | 170 | 165 | 160 | 155 |
| DCO (mg/l) | 395 | 190 | 100 | 85 | 75 | 70 |
| DBO ₅ (mg/l) | 110 | 59 | 25 | 20 | 18 | 18 |

Pour la sortie global nous avons prélevé 4 échantillons à différents moments de la vidange, (environ chaque 1 h 30 à partir du début de la vidange) et du remplissage du bidon de 400 l. Nous n'avons pas eu dans ces 4 échantillons de solides en quantité suffisante pour déterminer les métaux totaux et la spéciation. Les eaux de la vidange ont présenté une concentration moyenne de MES de 49,6 mg/l. Le Tableau 3.20 montre les volume et caractéristiques des 4 échantillons de la vidange: BS1, BS2, BS3 et BS4.

Nous avons obtenu douze échantillons de solides déposés dans les pièges à sédiments, la figure 3.22 montre les sites où nous les avons prélevés.

3.3.7 Métaux Totaux dissous

La figure 3.23 présente les résultats des mesure de métaux totaux dissous mesurés dans les échantillons à l'entrée (BE1 et BE2) et à la sortie (BS1 à BS4).

Les concentrations de zinc et le cadmium dissous tendent à croître au fur et à mesure que se développe le flux dans les collecteurs. Une légère diminution du plomb dissous a été observé entre l'entrée et la sortie du bassin, ce qui révèle une "préférence" de cet élément pour la phase solide. Au contraire le zinc et le cadmium dissous augmentent fortement à la sortie: lors de la vidange la remise en suspension des solides produit probablement une libération du zinc et cadmium dissous.

En ce qui concerne la qualité de l'eau de l'entrée et de la sortie, le plomb et le zinc ne dépassent pas les limites établies pour une eau utilisée pour la fabrication de l'eau potable (50 ppb pour le plomb et 1 ppm pour le zinc), par contre la concentration du cadmium à l'entrée est à la limite de ce qui est acceptable pour cet usage de l'eau (1 ppb) et les eaux de sortie dépassent largement cette limite.

Par rapport aux concentrations trouvées dans les collecteurs de la Ferme de Savigny (17,8 ppb) et dans le collecteur de la Morée (12,7 ppb), la concentration du plomb à l'entrée est légèrement inférieure; par contre la concentration du zinc à la sortie est supérieure à celle du Collecteur de la Ferme de Savigny (11,9 ppb) et à celle de la Morée (53 ppb). En ce qui concerne la concentration du cadmium, dans les eaux de l'entrée et surtout de la sortie du bassin, elle est supérieure à celle trouvée dans les autres collecteurs.

Morrison (1984) a étudié la répartition des métaux dissous et particuliers dans les eaux en réseau d'assainissement séparatif pendant deux pluies, à Oxhey (UK) et à Bergsjön (Suède) le tableau 3.21 présente les valeurs et les caractéristiques de la pluie étudiée par Morrison.

Figure 3.23 Métaux totaux dissous dans le Bassin de retenue de Béquigneaux à la suite de l'orage du 19 Octobre 1989. Voir figure 3.22 pour la explication des sigles des échantillons.

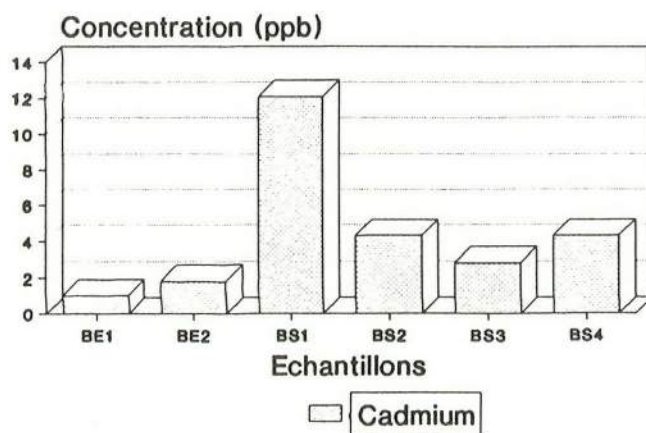
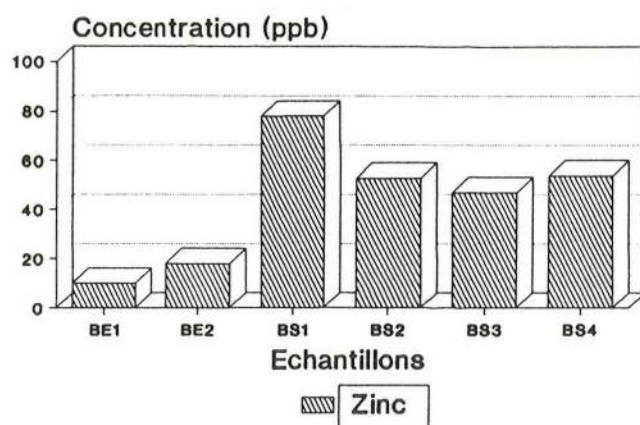
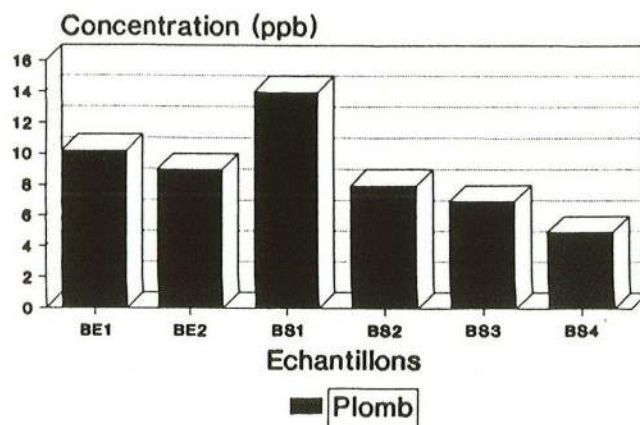


Tableau 3.21 Métaux totaux dissous (ppb) en réseau d'assainissement séparatif France et en Royaume Uni et Suède (d'après Morrison et al., 1984)

| | France | | Royaume Uni | | Suède | |
|-------------|-------------|--------|-------------|-------|----------|-------|
| | Béquigneaux | | Oxhey | | Borgsjön | |
| pluie | Entrée | Sortie | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Pb (ppb) | 9,4 | 9,2 | 17,2 | 21,21 | 12,22 | 6,0 |
| Zn (ppb) | 8,7 | 58,6 | 283,2 | 149,1 | 320,6 | 163,4 |
| Cd (ppb) | 1,5 | 6,2 | 9,7 | 5,1 | 5,6 | 2,6 |
| MES (mg/l) | 391 | 60 | 102,8 | 113,7 | 122,6 | 69,6 |
| Volume (m3) | 13.802 | 13.802 | 2.250 | 285 | 47 | 87 |

Nous observons que les concentrations de plomb et du cadmium dissous sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons trouvées à Béquigneaux. Par contre les concentrations de zinc dissous sont toujours supérieures à celles que nous avons mesurées, cette différence est due, probablement, à la plus grande quantité des MES trouvées en entrée du bassin dans nos échantillons (391 mg/l), l'augmentation des solides fournissant une plus grande surface sur laquelle le zinc peut s'associer.

3.3.8 Métaux Totaux Particulaires

Vu l'importance de cette campagne de mesures, nous avons réévalué notre méthode de minéralisation pour la détermination des métaux totaux dans cette campagne, mais, cette fois nous avons seulement comparé la méthode de calcination décrite dans le chapitre 3, utilisée pour les expériences antérieures (Ferme de Savigny, Lac de Créteil, Poste de relevage de Courcelles) et la méthode proposée par Morrison et al. (1984), c'est à dire l'utilisation du mélange $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$. Les résultats se trouvent dans l'**annexe F**. Ils nous montrent que la méthode de calcination nous permet de mieux libérer le plomb et le fer, et pour les autres métaux les résultats sont très proches.

Les résultats de métaux totaux sont représentés sous forme graphique dans la figure 3.24. L'**annexe G** présente les résultats numériques de tous les échantillons.

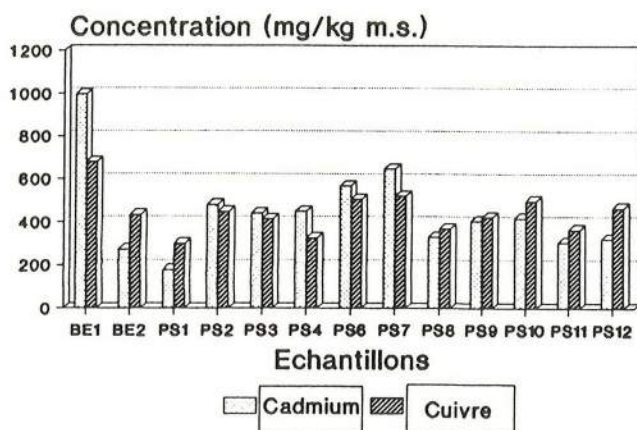
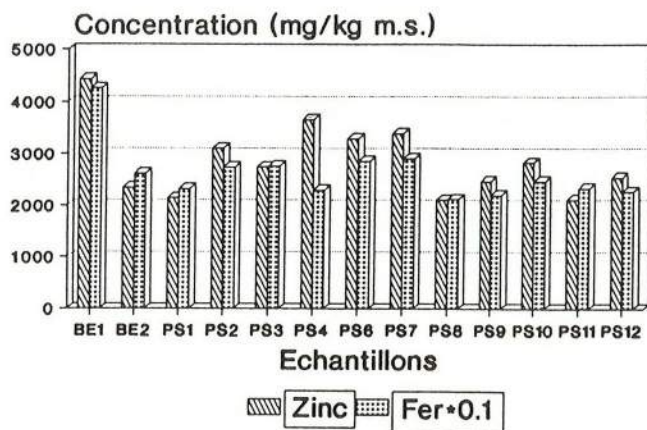
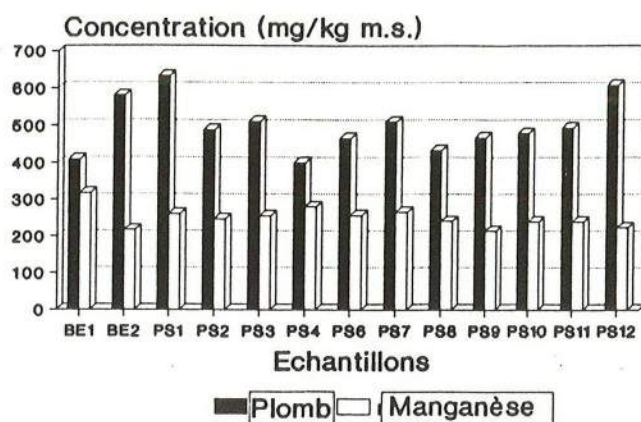
Nous observons une augmentation d'environ 30 % du plomb particulaire au cours du remplissage du bassin. Nous pouvons expliquer cette augmentation par le transport du plomb des dépôts du collecteur, comme le montre le pollutogramme de MES montre dans l'**annexe H**. En effet nous observons un petit pic environ 1 h après le début de l'arrivée de l'eau de pluie dans le bassin. Dans les solides décantés nous constatons que la concentration du plomb varie entre 400 et 600 mg/kg m.s..

La concentration du zinc particulaire diminue d'environ 50 %, ce qui signifie que le zinc provient du ruissellement et non des dépôts du collecteur, et confirme que la fraction la plus importante de la pollution apportée par les rejets des égouts se trouve dans les premiers volumes d'eau. Dans les boues décantées la concentration de zinc varie de 2100 à 3600 mg/kg m.s..

Le cadmium, à l'entrée se comporte comme le zinc, c'est à dire avec une diminution à mesure qu'arrive l'eau dans le bassin.. La teneur du cadmium dans le fond du bassin varie de 179 à 449 mg/kg m.s..

Nous n'avons pas suivi le cuivre dissous, mais nous avons déterminé la concentration du cuivre total particulaire dans les échantillons.

Figure 3.24 Métaux totaux particuliers dans les échantillons d'entrée (BE1 et BE2) et dans les sédiments (PS) déposés au fond du bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.) au cours de l'orage du 19 Octobre 19989. Voir figure 3.22 pour explication des sigles des échantillons.



Le cuivre, comme le zinc et le cadmium diminue avec l'évolution du débit, il varie de 680 à 432 mg/kg m.s.. La concentration moyenne dans les solides du fond du bassin est de 421,5 mg/kg m.s..

En ce qui concerne le fer particulaire, il varie à l'entrée du bassin de 42,6 g/kg m.s. à 26,1 g/kg m.s.. La concentration dans les solides décantés dans le bassin est compris entre 21,1 à 29 g/kg m.s..

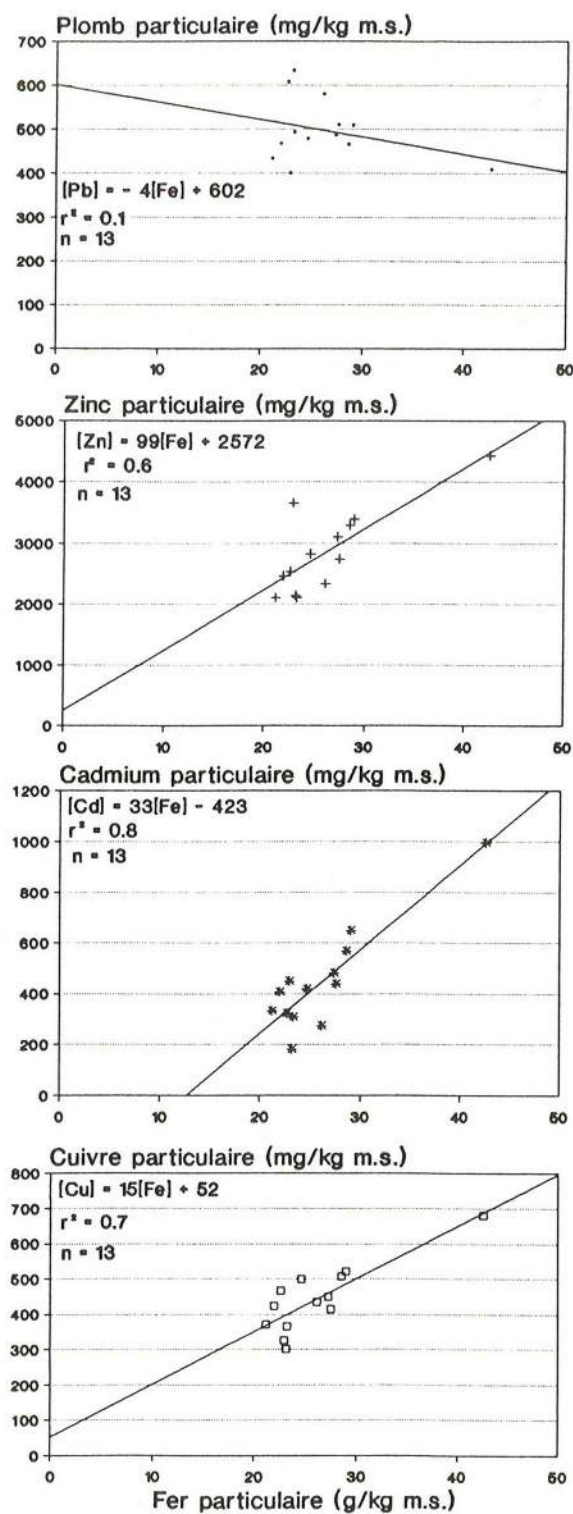
Le manganèse change de 317 à 216 mg/kg m.s. de l'entrée 1 à l'entrée 2, ce qui représente une diminution de 31,8 %. La concentration du manganèse dans les boues varie de 214 à 280 mg/kg m.s., avec une concentration moyenne de 247,5 mg/kg m.s..

La concentration des métaux totaux dans les solides décantés dans le bassin varie peu de métal à métal. Nous observons dans le graphique 3.24, par exemple que les échantillons PS1 et PS12 situées diamétralement opposés dans le bassin sont plus concentrés en plomb que les autres échantillons, ce résultat n'est pas retrouvé avec les autres éléments. Il apparaît que le zinc, le cadmium, le cuivre et le fer varient de façon corrélée et indépendamment du plomb. La figure 3.25 illustre cette différence en présentant la corrélation du plomb, zinc, cadmium et cuivre particulaire avec le fer particulaire. Nous observons que le plomb présente un comportement différent de ceux constatés dans le bassin de la Ferme de Savigny (Fig. 3.7) et dans le poste de relevage de Courcelles (Fig. 3.17): cette différence provient peut être de ce que les sources du plomb et du fer sont différentes ou bien de ce que leur mode de transport n'est pas semblable à celui des autres sites.

Pour le zinc et le cadmium nous observons un comportement similaire à celui relevé dans le cas de la Ferme de Savigny et du Poste de relevage de Courcelles. Le graphique du cuivre est différent de ceux du cadmium et du zinc, la pente reste moins forte, mais il semble y avoir un type de relation entre ce métal et le fer.

Nous avons calculé les équations de corrélation entre les métaux et les matières volatiles. Contrairement aux résultats trouvés à la Ferme de Savigny et à la chambre de relevage de Courcelles au boulevard périphérique, à Béquigneaux nous avons trouvé des corrélations négatives et des coefficients de corrélations très faibles de 0,1 pour le Pb à 0,054 pour les autres métaux. Ces résultats montrent bien le comportement différent de la matière organique dans les rejets pluviaux.

Figure 3.25 Corrélation entre les teneurs totales de métaux toxiques (Pb, Zn, Cd et Cu) et celles de Fe dans les échantillons de sédiments prélevés dans le bassin de Béquigneaux au cours de l'orage du 19 Octobre 1989.



3.3.9 Degré de pollution des solides

La concentration du plomb dans les solides du bassin de Béquigneaux est plus élevée que les concentrations de ce métal mesurées dans les sédiments du collecteur de la Ferme de Savigny (227 mg/kg m.s.), mais, plus basses que celles du collecteur de la Morée (962 mg/kg m.s.).

En ce qui concerne les teneurs en zinc et en cadmium dans les solides de Béquigneaux, elles sont plus élevées que ceux du collecteur de la Ferme de Savigny et du collecteur de la Morée. Par rapport aux concentrations des métaux dans le poste de relevage de Courcelles au boulevard périphérique, les concentrations du plomb sont plus basses à Béquigneaux par contre les concentrations du zinc et du cadmium sont plus élevées.

Nous pouvons comparer les concentrations de métaux totaux particulières avec les résultats rapportés par Morrison et al. (1984) qui ont mesuré la teneur en plomb, zinc, cadmium et cuivre dans les solides prélevés en réseaux séparatifs pendant deux pluies en Grande Bretagne et en Suède (Tableau 3.22).

Tableau 3.22 Métaux totaux particulières (mg/kg m.s.) dans les solides prélevés en réseau séparatifs (d'après Morrison, 1984).

| | France | | | Grande Bretagne | | Suède | |
|-----------------------|-------------|--------|--------|-----------------|-----|----------|------|
| Bassin | Béquigneaux | | | Oxhey | | Bergsjön | |
| | 672 ha | | | 214 ha | | 15,4 ha | |
| | Entrée | Bassin | Sortie | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Pluie | | | | | | | |
| Pb | 456 | 499 | 836 | 2064 | 939 | 410 | 633 |
| Zn | 3851 | 2759 | 4374 | 462 | 770 | 272 | 945 |
| Cd | 795 | 413 | 489 | 35 | 9 | 7 | 3 |
| Cu | 611 | 386 | 611 | 427 | 167 | 756 | 1044 |
| Vol (m ³) | 13802 | | 13802 | 2250 | 285 | 47 | 87 |
| MES (mg/l) | 391 | | 60 | 103 | 114 | 123 | 70 |

Les concentrations de plomb mesurées par Morrison en Grande Bretagne sont plus élevées que celles que nous avons constatées, par contre nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de la Suède. Ces différences sont peut être dues à l'intensité du trafic, peut être moins intense à Bordeaux qu'à Oxhey (localisé dans la banlieue de Londres), une autre raison pourrait être l'utilisation de l'essence sans plomb, il faut que noter que en France l'utilisation de ce type d'essence a augmenté dans les dernières années.

En ce qui concerne le zinc nous avons mesuré des concentrations 5 fois plus fortes que celles de Morrison. Pour le cadmium nous constatons entre 10 et 100 fois plus de ce métal que n'en a trouvé Morrison. Il est difficile d'expliquer l'origine de la très forte concentration de ce métal dans les sédiments et il nous semble que ce degré de concentration ne peut provenir que de la pollution atmosphérique: des rejets parasites industriels à Bordeaux sont donc suspectés.

Wilbert et al. (1979) ont déterminé la concentration des métaux totaux dans les solides prélevés en réseau séparatif dans un bassin versant de 95 km² aux USA. Ils ont rapporté: 3990, 1210, 325, 398 et 28,4 g/kg m.s. de plomb, zinc, cuivre, manganèse et fer. Par rapport à ces résultats, nous avons moins de plomb, trois fois plus de zinc, deux fois plus de cuivre, le même ordre de grandeur pour le fer et le manganèse.

Les résultats de Morrison et Wilbert montrent que, en réseau séparatif, la

concentration particulière du plomb dans les solides est plus élevée que celle du zinc. Nous avons constaté cette observation dans les mesures effectuées dans le poste de relevage de Courcelles, néanmoins, à Béquigneaux nous avons des résultats contraires. Il est étonnant que les fortes concentrations du cadmium, soient entre 30 et 40 fois plus élevées que celles trouvées dans le poste de relevage. Nous pensons donc que le cadmium, le cuivre et le zinc proviennent plutôt de rejets industriels (usines des traitements de surfaces) accidentels ou intentionnels que de la pollution atmosphérique ou des pollutions de la surface de ruissellement des eaux pluviales.

Le tableau 3.23 présente les indices de pollution calculés pour les solides du bassin de Béquigneaux, nous avons considéré les concentrations moyennes des métaux dans les boues décantées au fond du bassin.

Tableau 3.23 Indices de pollution des solides du bassin de Béquigneaux en prenant comme niveau de référence (teneurs naturelles) 30 et 100 mg/kg m.s. pour Pb et Zn.

| | Pb | Zn |
|----------|------|----|
| Entrée 1 | 13,6 | 44 |
| Entrée 2 | 19,3 | 23 |
| Bassin | 14,7 | 22 |

Par rapport aux indices de pollution décrits dans la section 3.1, les solides du bassin de Béquigneaux doivent être considérés comme exceptionnellement contaminés.

Nous pouvons, aussi, évaluer la qualité des sédiments du bassin de Béquigneaux par rapport à la teneur maximale admissible dans les solides pour une application agricole. L'annexe C indique les limites établies par la France, le Canada, EPA et NYS (l'Etat de New York). Le plomb particulier du première échantillon de l'entrée dépasse légèrement les limites fixées pour la France (300 mg/kg m.s., norme AFNOR U44-041/1975) et Canada (500 mg/kg m.s.); par contre le deuxième échantillon de l'entrée et l'échantillon moyen des dépôts au fond du bassin dépassent les limites établies par EPA (248 mg/kg m.s.). La teneur en zinc des échantillons dépasse les limites fixées par la France (3000 mg/kg m.s.), le Canada (1000 mg/kg m.s.) et le NYS (2500 mg/kg m.s.). En ce qui concerne le cadmium tous les échantillons dépassent les limites fixées par la France (20 mg/kg m.s.), le Canada (20 mg/kg m.s.) et les Etats Unis (25 mg/kg m.s.).

3.3.10 Spéciation des métaux dissous

Pour la spéciation des métaux dissous de cette campagne, nous avons simplifié le protocole expérimental, nous avons déterminé seulement la fraction retenue par la résine Chélex-100 et la fraction stable. La fraction fixée par la résine inclue la fraction électroactive et la fraction labile. Ces deux fractions constituent la **fraction biodisponible**. La fraction électroactive et la fraction labile sont toxiques, la seule différence est la biodisponibilité: la fraction électroactive s'assimile plus rapidement que la fraction labile, mais finalement les deux sont biodisponibles.

Nous avons effectué la spéciation du plomb, zinc et cadmium dissous dans les deux échantillons de l'eau brute de l'entrée (BE1 et BE2) et dans les quatre échantillons de l'eau brute de la sortie (BS1, BS2, BS3 et BS4).

Les résultats sont présentés dans les figures de l'annexe I sous forme de tableaux et sous forme de graphiques. Le tableau 3.24 regroupe les résultats moyens (pondérés avec les volumes) de la spéciation effectuée sur les échantillons de l'entrée et de la sortie et la figure 3.26 montre ces résultats sous forme graphique.

Tableau 3.24 Spéciation des métaux dissous (ppb) en entrée et sortie du bassin de Béquigneaux; valeurs moyennes des 2 échantillons d'entrée et des 4 de sortie de bassin au cours de l'orage du 19 Octobre 1989.

| | Entrée | | | Sortie | | |
|---------------------|--------|------|-----|--------|------|-----|
| | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd |
| Frac. Biodisponible | 2,8 | 12,0 | 0,6 | 2,6 | 54,3 | 4,7 |
| Frac. Stable | 6,6 | 2,9 | 0,6 | 5,7 | 3,7 | 1,1 |

3.3.10.1 Le plomb dissous

Nous observons que le plomb dissous, à l'entrée et à la sortie, se trouve principalement dans la fraction stable (environ 70 %). Si nous regardons les concentrations moyennes apparemment il n'y a pas de changement du profil de spéciation du plomb entre l'entrée et la sortie, mais si nous regardons tous les échantillons, il semble que la fraction stable du plomb augmente à mesure qu'avance la vidange. Pendant le séjour du plomb dans le bassin, des réactions de complexation s'effectuent probablement en augmentant la fraction stable du plomb.

Le tableau 3.20 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de l'entrée et de la sortie. Nous constatons une forte valeur de DCO (263 mg/l), ce qui signifie qu'il y a beaucoup de matière organique en suspension avec laquelle le plomb peut former des complexes. Il est possible qu'il existe d'autres ligands ou colloïdes inorganiques avec lesquels le plomb peut s'associer sous forme stable, au moins de façon plus stable qu'avec la résine Chélex-100.

Par rapport au profil de spéciation du plomb dissous dans le collecteur de la Ferme de Savigny et dans celui de la Morée, nous avons plus de plomb dans la fraction stable, elle passe de 30 % dans les autres collecteurs à 70 % dans le bassin de Béquigneaux. La plus grande intensité de la pluie à Béquigneaux est probablement à l'origine de cette différence: si l'intensité augmente, la charge de polluants avec lesquels le plomb peut former des complexes augmente aussi.

Morrison (1984) a rapporté que la fraction biodisponible du plomb dissous (35 à 69 %) dépend de la concentration de chlorures et de la teneur en matière organique dissoute: plus grande est la concentration de ces substances plus le plomb dans la fraction stable augmente.

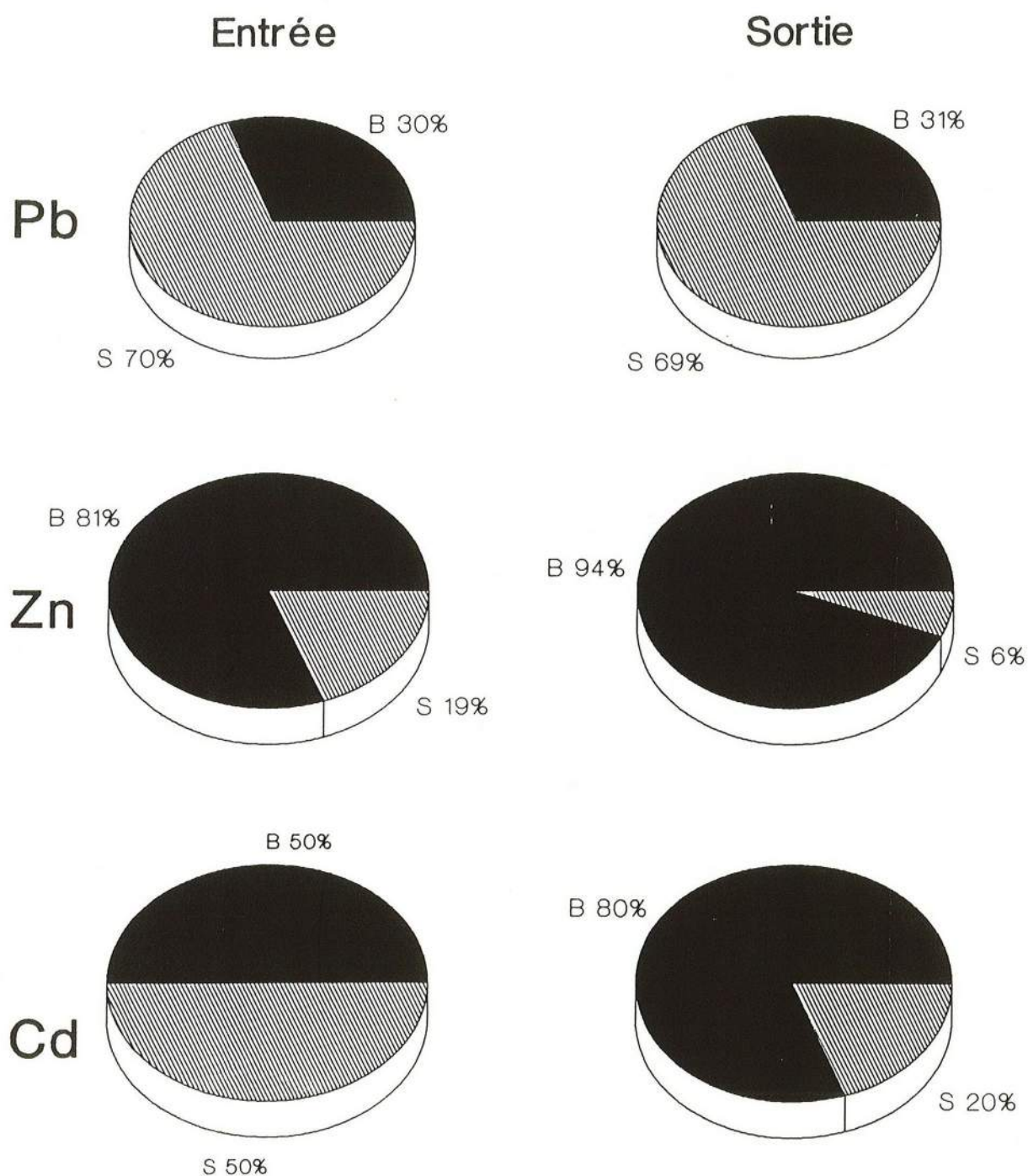
En conclusion le plomb dissous à l'entrée et à la sortie du bassin se trouve principalement dans la fraction stable et par conséquent en grande proportion non biodisponible.

3.3.10.2 Le zinc dissous

Le zinc dissous à l'entrée se trouve principalement dans la fraction biodisponible (80 %), et à la sortie il y a une augmentation de cette fraction qui atteint en moyenne 94 %: nous observons que la fraction biodisponible des quatre échantillons pris durant la vidange (**annexe I**) ne varie pas beaucoup. Lors de la vidange, la remise en suspension provoque l'augmentation de zinc dissous sous formes moins stables que celles que le zinc formait à l'entrée.

Il est intéressant d'observer que dans le collecteur de la Ferme de Savigny et dans celui de la Morée le zinc dissous se trouve aussi, principalement dans la fraction biodisponible (environ 90 %). Morrison et al. (1984) ont aussi trouvé le zinc, en proportion plus importante dans la fraction biodisponible (70 à 90 %).

Figure 3.26 Spéciation des métaux dissous dans les eaux brutes en entrée et sortie du bassin de Béquigneaux lors de l'orage du 19 Octobre 1989.



B: Frac. retenue par la résine ou Frac. Biodisponible
S: Frac. Stable

En conclusion, il semble que le zinc forme toujours des complexes moins stables que ceux formés avec la résine Chélex-100. Si nous considérons que les métaux retenus par la résine Chélex-100 sont les fractions métalliques qui seront probablement fixés aussi par les organismes, alors le zinc dissous sera en grande proportion biodisponible. Ceci expliquerait l'importante bioaccumulation de ce métal rapportée par Shutes et al. (1990)

3.3.10.3 Le cadmium dissous

Le cadmium dissous présente un comportement semblable à celui du zinc: à l'entrée du bassin, il se trouve partagé équitablement entre la fraction biodisponible et la fraction stable ; à la sortie, la fraction biodisponible passe de 50 à 80 %, plus importante que dans le cas du zinc. Pendant la vidange, le cadmium est certainement mobilisé de façon importante; nous avons déjà observé cette tendance du cadmium dans le poste de relevage de Courcelles au boulevard périphérique.

Nous avons à Béquigneaux des proportions de cadmium biodisponible voisines de celles dans le collecteur de la Ferme de Savigny; par contre, nous avons moins de cadmium biodisponible que dans le collecteur de la Morée. Morrison et al. (1984) ont relevé une fraction biodisponible du cadmium à peu près semblable à celle que nous avons trouvée à Béquigneaux. En conclusion, nous pensons que le cadmium dissous dans l'eau en sortie du bassin doit être très nocif, vu l'importante concentration du cadmium dissous (moyenne 4 ppb) et l'importante proportion du cadmium biodisponible. La biodisponibilité des métaux dissous mesurées à la sortie du bassin de Béquigneaux donne donc les résultats suivants :

Zinc (93 %) > Cadmium (80 %) > Plomb (31 %)

3.3.11 Spéciation des métaux particuliers

Nous avons effectué les extractions sélectives sur des solides provenant des échantillons suivants :

- * entrée 1 (BE1),
- * entrée 2 (BE2),
- * échantillons pris dans les pièges à sédiments du fond du bassin après la vidange: PS2, PS7, PS10 et PS12.
- * solides pris à la sortie du bassin (BS) par mélange des échantillons BS1 à BS4.

Les résultats de spéciations géochimique du plomb, zinc, cadmium, cuivre, fer et manganèse de tous ces échantillons se trouvent sous forme de tableau et sous forme graphique dans les figures de l'**annexe J**. Nous avons calculé les valeurs moyennes des entrées pondérées avec les volumes et des solides des pièges à sédiments: ces valeurs se trouvent dans le tableau 3.25 et sous forme graphique dans les figures 3.27 à 3.30.

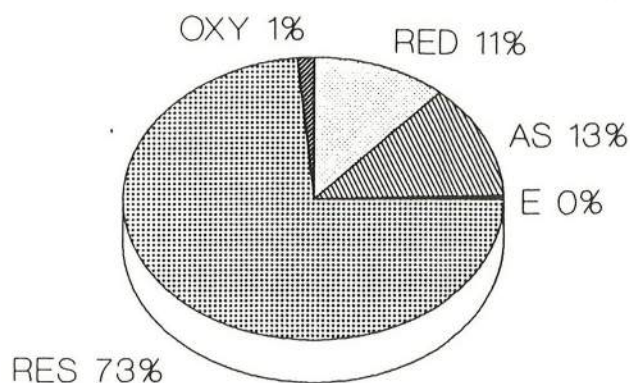
Tableau 3.25 Spéciation géochimique moyenne des métaux particuliers dans les solides du bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.) lors de l'orage du 19 Octobre 1989 .valeurs moyennes des résultats de l'annexe J.

| | ENTREE | BASSIN | SORTIE |
|------------------|--------|--------|--------|
| Plomb | | | |
| Echangeable | 1,9 | 3,4 | 1,4 |
| Acido-Soluble | 63,4 | 68,3 | 131,0 |
| Réductible | 62,9 | 74,9 | 195,7 |
| Oxydable | 8,6 | 10,9 | 25,8 |
| Résiduelle | 368,4 | 410,0 | 482,0 |
| Zinc | | | |
| Echangeable | 11,9 | 28,2 | 10,6 |
| Acido-Soluble | 1391,5 | 1115,2 | 1202,8 |
| Réductible | 1993,4 | 1607,7 | 2463,4 |
| Oxydable | 540,6 | 336,6 | 526,9 |
| Résiduelle | 217,9 | 172,5 | 171,0 |
| Cadmium | | | |
| Echangeable | 1,4 | 4,0 | 1,7 |
| Acido-Soluble | 232,9 | 150,1 | 82,6 |
| Réductible | 282,1 | 241,5 | 334,4 |
| Oxydable | 64,4 | 38,7 | 60,5 |
| Résiduelle | 25,4 | 14,6 | 10,3 |
| Cuivre | | | |
| Echangeable | 1,6 | 5,0 | 1,7 |
| Acido-Soluble | 2,3 | 4,0 | 1,0 |
| Réductible | 10,6 | 10,1 | 13,0 |
| Oxydable | 452,6 | 415,7 | 511,6 |
| Résiduelle | 27,2 | 18,2 | 31,1 |
| Fer * | | | |
| Echangeable | 0,3 | 0,1 | 0,3 |
| Acido-Soluble | 1,0 | 0,5 | 0,3 |
| Réductible | 10,0 | 5,3 | 5,6 |
| Oxydable | 0,4 | 0,5 | 0,2 |
| Résiduelle | 22,7 | 17,8 | 20,6 |
| Manganèse | | | |
| Echangeable | 33,6 | 32,0 | 35,6 |
| Acido-Soluble | 86,6 | 67,3 | 52,2 |
| Réductible | 121,2 | 87,6 | 57,0 |
| Oxydable | 17,0 | 16,2 | 7,0 |
| Résiduelle | 79,8 | 70,2 | 78,3 |

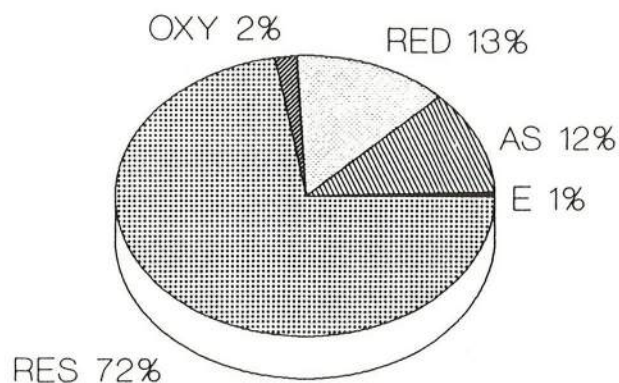
* exprimés en g/kg m.s.

Figure 3.27 Répartition moyenne du plomb particulaire lors de l'orage du 19 Octobre 1989 à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

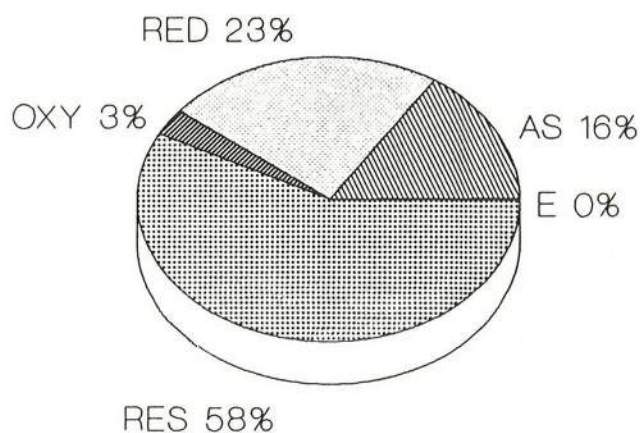
ENTREE



BASSIN



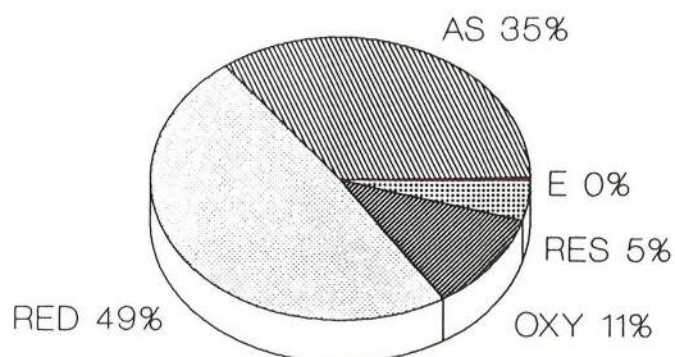
SORTIE



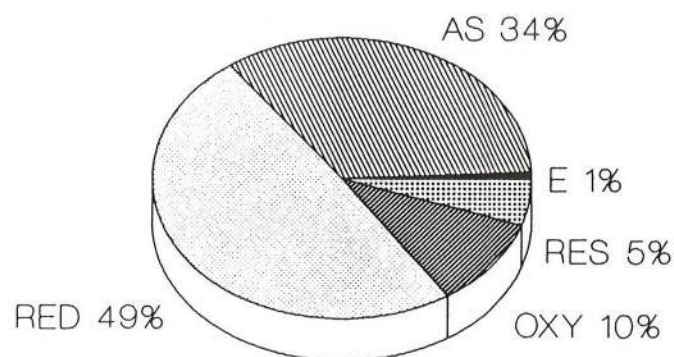
E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

Figure 3.28 Répartition moyenne du zinc particulaire lors de l'orage du 19 Octobre 1989 à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

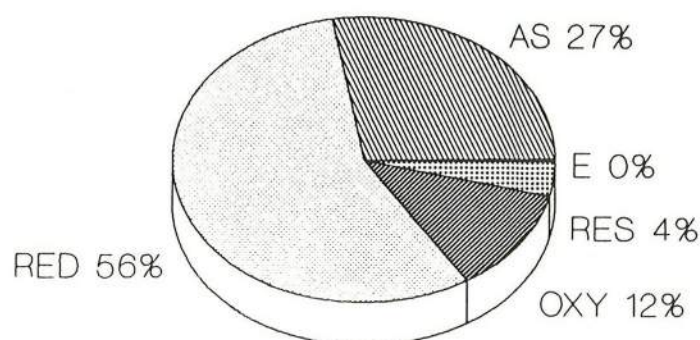
ENTREE



BASSIN



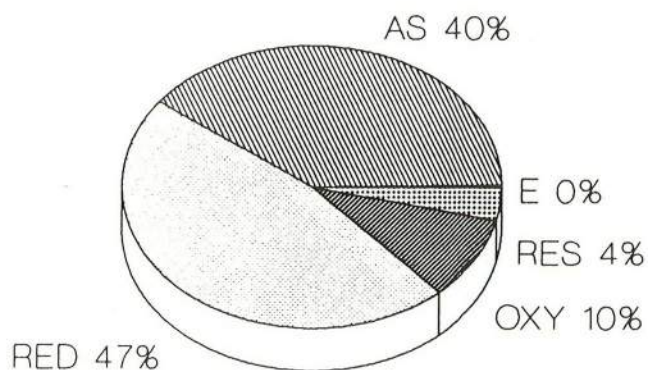
SORTIE



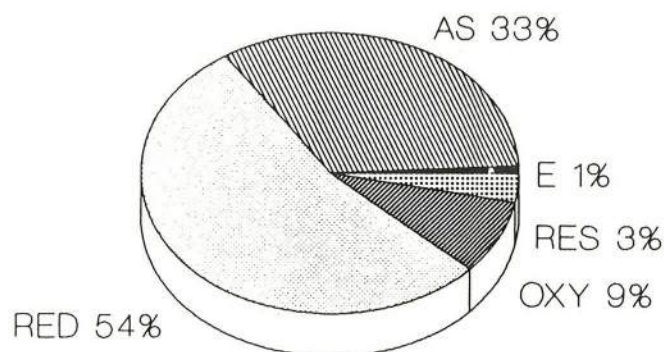
E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

Figure 3.29 Répartition moyenne du cadmium particulaire lors de l'orage du 19 Octobre 1989 à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

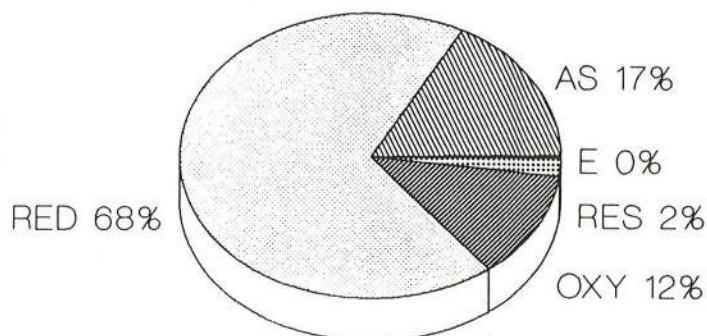
ENTREE



BASSIN

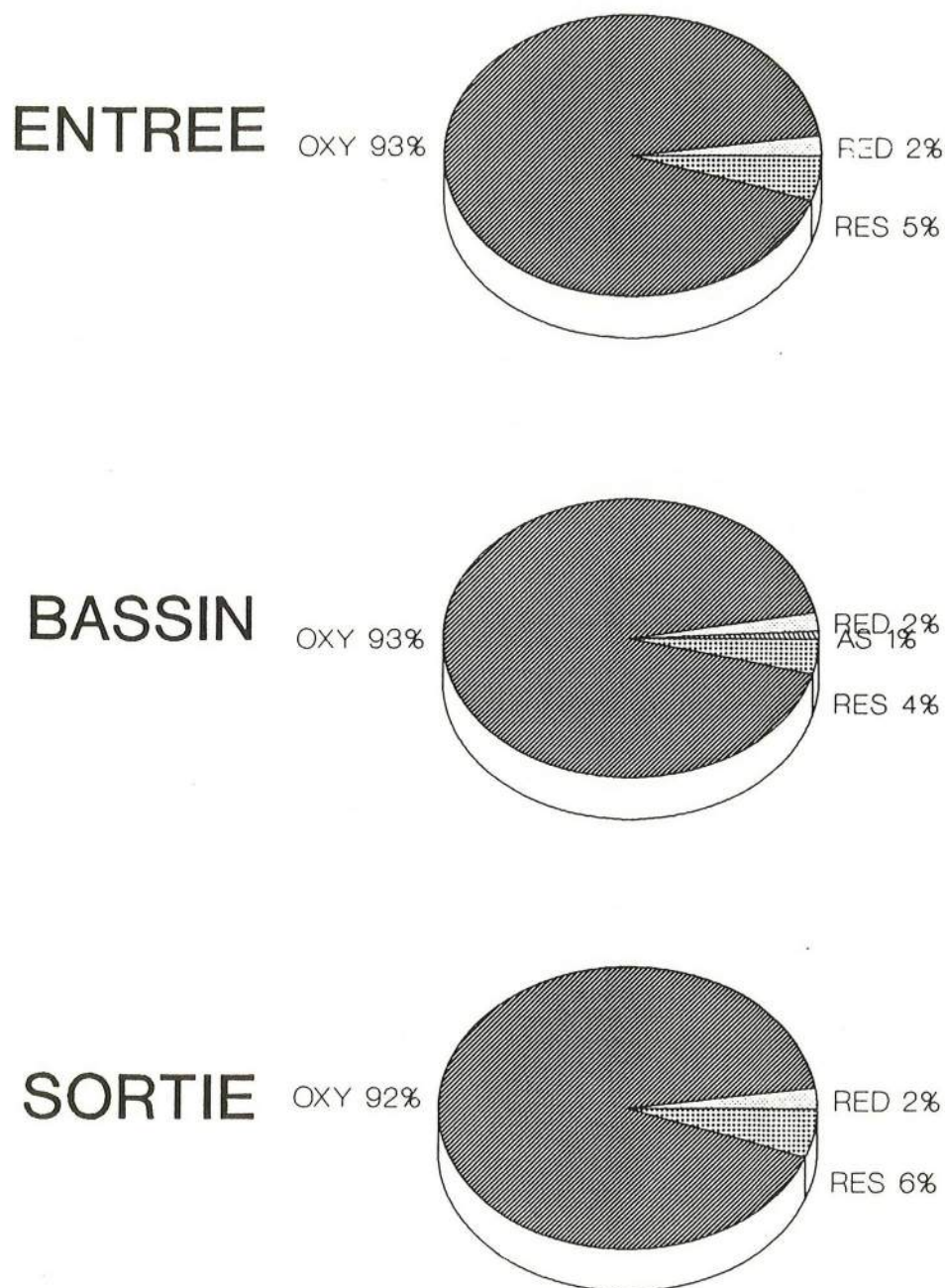


SORTIE



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

Figure 3.30 Répartition moyenne du cuivre particulaire lors de l'orage du 19 Octobre 1989 à Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

3.3.11.1 Le plomb particulaire

Le plomb se trouve principalement (73 % environ) dans la fraction résiduelle (Fig 3.27). Si nous regardons les résultats moyens apparemment la distribution du plomb dans l'entrée et dans les solides du bassin est presque la même: néanmoins ce sont des résultats moyens, quand on regarde l'échantillon de l'entrée 1 (BE1) et de l'entrée 2 (BE2) on s'aperçoit que dans l'entrée 2 il y a moins de plomb dans la fraction résiduelle (77 % en BE1 contre 66 % en BE2), plus de plomb acido-soluble (9,2 % en BE1 contre 19 % en BE2). Pour les autres fractions, il n'existe pas de grandes différences entre les deux échantillons. Après la fraction résiduelle, la fraction acido-soluble (13 %) et la fraction réductible (11 %) sont les plus significatives, l'absence du plomb dans la fraction échangeable et oxydable est notable.

Comme nous l'avons dit précédemment, la distribution moyenne du plomb dans les solides décantés au fond du bassin est égale à l'échantillon moyen de l'entrée, néanmoins si on regarde la distribution du plomb dans les quatre échantillons analysés (PS2, PS7, PS10 et PS12) nous pouvons constater que le profil de spéciation de l'échantillon PS12 est différente des autres : cet échantillon a moins plomb résiduelle (51 %) et plus de réductible (27 % au lieu de 8,7 des autres échantillons) et un peu plus d'acido-soluble (18,7 % contre environ 10 % des autres échantillons): cet échantillon PS12 ressemble plus à l'échantillon de la sortie qu'aux échantillons des entrées, cela qui pourrait s'expliquer par le fait que l'échantillon PS12 est pris près de la sortie du bassin.

Dans l'échantillon de sortie la fraction principale est la fraction résiduelle, mais avec une proportion moins importante que dans l'échantillon moyen de l'entrée et du bassin (58 %). Par contre nous avons dans cet échantillon une proportion plus grande de fraction réductible (23 contre environ 12 % dans les autres échantillons).

En conclusion le plomb se trouve distribué dans les solides analysés de façon suivante :

fraction résiduelle >> réductible > acido-soluble.

Par rapport aux résultats de spéciation du plomb déterminés dans les autres sites, il y a de très grande différences : par exemple, dans le poste de relevage de Courcelles, le plomb se trouve principalement dans la fraction acido-soluble (46 %) et la fraction échangeable (28 %) et seulement 3 % dans la fraction résiduelle; dans le collecteur de la Ferme de Savigny le plomb se trouve aussi dans la fraction acido-soluble (63 %) et dans la fraction réductible (18 %) et à peine 6 % dans la fraction résiduelle; dans le collecteur de la Morée le plomb se trouve principalement dans la fraction oxydable (66 %) et dans la fraction résiduelle (11%).

Morrison et al. (1984), dans leur étude de spéciation des métaux lourds d'eau de réseau séparatif sur quatre pluies, ont utilisé un schéma comportant seulement trois fractions:

- * fraction échangeable,
- * ils font dans une seule extraction la fraction acido-soluble et réductible,
- * la fraction oxydable est extraite par minéralisation en utilisant le mélange acide nitrique et acide perchlorique: avec ces réactifs on extrait la fraction oxydable mais aussi la fraction résiduelle; c'est en effet une des méthodes utilisées pour la détermination des métaux totaux particuliers (Hamilton et al., 1984).

Dans son étude, Morrison a trouvé le plomb particulaire principalement dans la fraction échangeable (60 à 90 %), puis dans la fraction acido-soluble et réductible et très peu dans la fraction résiduelle. Ces valeurs sont peut être dues à la forte concentration du plomb et à la faible concentration des solides : par exemple, dans la première pluie étudiée à Oxhey (banlieue de Londres), dans un bassin versant de 214 ha, avec un volume total d'eau de 2250 m³, une quantité de solides égale à 231 kg, avec une concentration du plomb total particulaire de 2064 mg/kg (matière sèche?), ils ont trouvé environ 60 % du plomb dans la fraction échangeable, 20 % dans la fraction

acido-soluble et réductible et 24 % dans les fractions oxydable et résiduelle réunies. Par contre pour une autre pluie dans le même bassin versant, mais avec une pluie qui a fait seulement 285 m³, une quantité de solides de seulement 32 kg, et une concentration de plomb total particulaire de 939 mg/kg, ils ont trouvé 72 % du plomb dans la fraction échangeable, 21 % dans les fractions acido-soluble et réductible, et seulement 7 % dans les dernières fractions. Cela montre bien l'effet de l'intensité de la pluie et de la quantité de solides transportés dans la géorépartition du plomb particulaire dans les solides.

Wilber et al (1979) ont effectué la spéciation du plomb dans les solides prélevés en réseau séparatif. Wilber a utilisé un schéma constitué par les fractions suivantes: fraction soluble (extraction avec de l'eau), fraction échangeable, une fraction qu'il a appelé "facilement réductible" (extraction effectuée avec l'hydroxylamine dans l'acide chlorhydrique à pH 2, ce qui correspond à nos fractions acido-soluble et réductible réunies), fraction oxydable et fraction résiduelle (digestion avec l'eau régale). Les solides contenaient une concentration totale du plomb particulaire de environ 4000 mg/kg (m.s.?). Avec ce schéma de spéciation il a trouvé 64 % du plomb, dans la fraction résiduelle, 18 % dans la fraction échangeable, 8,4 % dans la fraction acido-soluble plus réductible et seulement 9,5 % dans la fraction oxydable. Malheureusement nous n'avons pas de renseignement sur l'intensité de la pluie et de la quantité de solides transportés, mais il est intéressant que même à des concentrations importantes du plomb total il existe une proportion élevée du plomb dans la fraction résiduelle.

3.3.11.2 Le zinc particulaire

La distribution du zinc dans l'échantillon moyen de l'entrée et dans l'échantillon moyen du bassin sont voisines, c'est à dire principalement dans la fraction réductible (49 %) et dans la fraction acido-soluble (35 %), puis dans la fraction oxydable (11%), très peu dans la fraction résiduelle (5 %) et une proportion négligeable dans la fraction échangeable (Fig 3.28). Si nous regardons les profils de spéciation des 2 échantillons d'entrée nous observons que la répartition du zinc n'est pas la même, la deuxième possède moins de zinc dans la fraction réductible (38 % contre 50 % à l'entrée 1) et plus de zinc dans la fraction acido-soluble (environ 50% contre 30 % à l'entrée 1); pour les autres fractions les deux échantillons ont la même distribution. En ce qui concerne les échantillons du bassin, tous ressemblent à l'échantillon moyen. L'échantillon de la sortie a plus de fraction réductible (56 %) et une valeur plus faible de la fraction acido-soluble, qui passe de 34 % dans l'entrée du bassin à 27 %: il semble que le séjour de l'eau dans le bassin stabilise davantage le zinc particulaire. Il est remarquable que les trois échantillons issus des pièges à sédiments présentent les mêmes pourcentages dans les fractions oxydables (11 %), résiduelles (5 %) et négligeable dans la fraction échangeable.

En conclusion le zinc à Béquigneaux se trouve réparti de la forme suivante :

fraction réductible > acido-soluble > oxydable > résiduelle.

Par rapport au poste de relevage de Courcelles, nous avons plus de zinc réductible (21 % à Courcelles) et moins de zinc acido-soluble. L'absence du zinc échangeable à Béquigneaux est notable, puisque 24 % du zinc se trouve sous forme échangeable dans les solides du poste de relevage de Courcelle.

En ce qui concerne le collecteur de la Ferme de Savigny, là aussi, le zinc se trouve principalement dans la fraction acido-soluble (50 %) et dans la fraction réductible (28 %) et en plus faible proportion dans la fraction échangeable (seulement 8%). Ces résultats sont déjà plus proches de la géorépartition du zinc à Béquigneaux, mais il y a encore plus de zinc acido-soluble et moins de zinc réductible. Le collecteur de la Morée présente le zinc réductible à peu près dans la même proportion qu'à Béquigneaux (52 %), mais avec beaucoup plus de zinc dans la fraction oxydable (35 %) et seulement 8 % dans la fraction acido-soluble. Il est intéressant de constater que dans les échantillons de la Ferme de Savigny, du poste de relevage de Courcelles et de Béquigneaux le zinc dans les fractions résiduelle et oxydable se trouve dans les mêmes proportions, sont environ 7 % tous les deux.

Morrison (1984) signale la présence de zinc et de plomb en proportions égales principalement dans la fraction échangeable (entre 56 % et 74 %), suivie des fractions oxydable et résiduelle (de 12 % à 35 %) et en très faible proportion dans les fractions acido-soluble et réductible (entre 7 % et 17 %). De son côté Wilbert (1979) a trouvé le zinc distribué dans toutes les fractions : 30% dans les fractions acido-soluble et réductible, 26 % dans la fraction organique, 24 % dans la fraction résiduelle et 19 % dans la fraction échangeable. Ces résultats sont très différents de nos résultats, mais, il faut signaler:

a) que nous avons des concentrations plus importantes du zinc total particulaire dans tous les échantillons:

- * 3386 mg/kg m.s. en moyenne pour l'entrée,
 - * 2963 mg/kg m.s. dans le bassin et
 - * 4375 mg/kg m.s. à la sortie.
- alors que Morrison a relevé que 270 à 950 mg/kg et Wilber (1220 mg/kg);

b) que, d'autre part nous avons davantage de solides transportés;

c) enfin que les sources de zinc sont différentes dans chaque site étudié par ces chercheurs (Morrison au Royaume Uni et en Suède; Wilbert aux USA).

Ces facteurs jouent certainement un rôle important dans la spéciation du zinc particulaire.

3.3.11.3 Le cadmium particulaire

Les résultats de la spéciation du cadmium ressemblent beaucoup aux résultats du zinc (Fig 3.29). L'échantillon moyen de l'entrée possède à peu près la même distribution que l'échantillon moyen du bassin, c'est à dire 49 % du cadmium dans la fraction réductible, 40 % dans la fraction acido-soluble, 10 % dans la fraction oxydable et à peine 4 % dans la fraction résiduelle. Les 2 échantillons de l'entrée possèdent à peu près la même distribution, avec un peu plus de cadmium dans la fraction acido-soluble dans le deuxième prélèvement (43 contre 38 %).

Dans la fraction réductible de l'échantillon moyen du bassin nous trouvons 54 % de cadmium contre 47 % dans celle de l'échantillon d'entrée; dans la fraction acido-soluble nous passons de 40 % à l'entrée à 33 % dans le bassin. Les pourcentages des autres fractions sont très proches. Les échantillons du bassin sont très homogènes et se ressemblent, sauf pour l'échantillon PS12 qui possède plus cadmium réductible (69,2 %) et moins de cadmium acido-soluble (23,3 %): comme signalé pour le plomb, cet échantillon ressemble plus à l'échantillon de la sortie qu'à celui de l'entrée.

L'échantillon moyen de sortie présente 56 % du cadmium dans la fraction réductible et 27 % dans la fraction acido-soluble; pour les autres fractions elles sont égales à celles des échantillon moyens de l'entrée et du bassin. En général, la proportion du cadmium dans la fraction réductible est plus importante que dans les autres fractions.

En conclusion, le profil de spéciation du cadmium à Béquigneaux présente l'ordre suivant :

fraction réductible > acido-soluble > oxydable > > résiduelle.

Comme dans le cas du zinc, le cadmium, dans le poste de relevage de Courcelles est en proportion plus importante dans les fraction acido-soluble (40 %), réductible (30 %) et dans la fraction échangeable (21 %). Le collecteur de la Ferme de Savigny contient plus de cadmium dans la fraction acido-soluble (55 %) qu'à Béquigneaux (33 %), et moins de cadmium réductible (41 %). Le cadmium dans le collecteur de la Morée se trouve en pourcentage plus important dans la fraction réductible (68 %) qu'à Béquigneaux, absent dans la fraction acido-soluble. Il est intéressant d'observer, dans tous les sites, la faible proportion du cadmium oxydable et

la proportion presque nulle du cadmium dans la fraction résiduelle. Morrison et al. (1984) ont trouvé le cadmium en plus grande proportion dans la fraction échangeable, peut être à cause de la faible concentration du cadmium total particulaire, entre (3 et 35 mg/kg) et de la faible concentration des solides.

3.3.11.4 Le cuivre particulaire

Dans cette campagne nous avons décidé de déterminer le profil de spéciation du cuivre particulaire, à cause de la forte toxicité de cet élément pour les organismes aquatiques. Nous avons trouvé le cuivre dans tous les échantillons, de l'entrée et de la sortie du bassin, essentiellement dans la fraction oxydable (92 %). Bussy (1990) en étudiant plusieurs rejets pluviaux en France et en Angleterre a trouvé également plus de 90 % du cuivre dans la fraction oxydable. Wilber et al. (1979) ont trouvé 58 % du cuivre dans cette fraction, 30 % dans la fraction résiduelle et 9,7 % dans la fraction échangeable. Morrison et al. (1984) ont trouvé le cuivre principalement dans la fraction échangeable, sauf pour la pluie où il y a eu plus de solides transportés: dans ces solides, ils ont mesuré jusqu'à 52 % du cuivre dans les fractions oxydable et résiduelle réunies, avec seulement 15 % dans la fraction échangeable et 33 % dans la fraction acido-soluble, plus réductible.

3.3.11.5 Le fer particulaire

Le fer dans l'échantillon moyen de l'entrée se trouve principalement dans la fraction résiduelle (68 %) et dans la fraction réductible (28 %), les autres fractions étant négligeable (Tableau 3.25). L'échantillon moyen du bassin et celui de la sortie ont le même profil de spéciation avec environ 75 % du fer dans la fraction résiduelle et 22 % dans la fraction réductible. Il semble que, pendant le stockage, la proportion du fer dans la fraction résiduelle devienne plus importante, les phénomènes de polymérisation et compactation des colloïdes du fer sont peut être à l'origine de cette augmentation.

La proportion de fraction résiduelle du fer particulaire est proche de celle déterminée dans le collecteur de la Ferme de Savigny et au poste de relevage de Courcelles, mais avec moins de fraction réductible (8 % et 12 %). Wilber et al. (1979) ont trouvé 92 % du fer dans la fraction résiduelle.

3.3.11.6 Le manganèse particulaire

Cet élément est le plus complexe des six métaux étudiés, car il se trouve réparti dans toutes les fractions (Tableau 3.25). Le profil de spéciation du manganèse est presque le même dans tous les échantillons, sauf à la sortie où il y a un peu plus de manganèse dans la fraction résiduelle, il passe de 26 % dans l'entrée et dans le bassin à 34% à la sortie avec diminution de la fraction réductible. Wilbert et al. (1979) ont trouvé à peu près la même répartition pour le manganèse.

3.3.11.7 Conclusions

En conclusion, les profils de spéciation des métaux particuliers à Béquigneaux sont les suivants:

Pb: fraction résiduelle >> réductible > acido-soluble,
Zn: fraction réductible > acido-soluble > oxydable > résiduelle,
Cd: fraction réductible > acido-soluble > oxydable >> résiduelle,
Cu: fraction oxydable >>>> résiduelle,
Fe: fraction résiduelle >> réductible,
Mn: fraction réductible = résiduelle > acido-soluble > échangeable > oxydable.

3.3.12 Mobilité des métaux particuliers à Béquigneaux

Les métaux associés aux solides sont susceptibles de se mobiliser lors de modifications des conditions physico-chimiques. A partir des résultats de la spéciation des métaux nous pouvons prédire la fraction des métaux particuliers relarguables avec les modifications physico-chimiques suivantes:

3.3.12.1 Apports d'ions compétitifs

L'apports des cations compétitifs (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) n'aura probablement aucun effet sur les métaux, sauf pour la petite proportion du manganèse de la fraction échangeable susceptible d'être échangée.

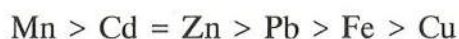
3.3.12.2 La diminution du pH

La diminution du pH peut avoir un effet sur la fraction échangeable et sur la fraction acido-soluble et en moindre mesure sur la fraction réductible des solides mais ici nous considérons seulement la fraction acido-soluble. L'effet de diminution du pH aura un effet de relargage plus important sur le cadmium et le zinc, sur le manganèse et le plomb.



3.3.12.3 La diminution du potentiel redox Eh

La diminution du potentiel va toujours être accompagnée par la diminution du pH, parce que la diminution du potentiel redox entraîne la réduction de sulfates en produisant de l'acide sulfhydrique ce qui produit l'acidification du milieu. Ainsi la diminution du potentiel redox permet la libération des métaux fixés sur les fractions échangeable, acido-soluble et réductible. L'effet de cette diminution sera le suivant :



3.3.12.4 La destruction de la matière organique

La dégradation de la matière organique ne s'accompagne pas forcément de la diminution du pH. Ainsi l'effet de la variation de ce paramètre est le suivant:



Les relargages les plus faciles à obtenir sont ceux provenant de l'apport d'ions compétitifs (augmentation de la force ionique) et de la diminution du pH, mais nous pouvons considérer les métaux relarguables comme les métaux qui se trouvent dans toutes les fractions (relargage total) sauf ceux de la fraction résiduelle. Le tableau 3.26 indique les pourcentages de libération de métaux par l'effet de la diminution du pH et le relargage total.

Tableau 3.26 Mobilisation potentielle des métaux dans les solides décantés (SD) et sortant (SS) du bassin de Béquigneaux (%) lors de sa vidange à la suite de l'orage du 19 Octobre 1989.

| Métal | Diminution du pH à 5 | | Relargage total | |
|-----------|----------------------|----|-----------------|----|
| | SD | SS | SD | SS |
| Plomb | 13 | 16 | 28 | 42 |
| Zinc | 35 | 27 | 95 | 96 |
| Cadmium | 34 | 17 | 97 | 98 |
| Cuivre | 1 | 1 | 98 | 98 |
| Manganèse | 37 | 38 | 73 | 66 |
| Fer | 2 | 2 | 26 | 24 |

Nous observons que la diminution du pH a un effet important sur la libération du zinc et du cadmium. Il est intéressant de voir l'effet **bénéfique du stockage de l'eau**: on constate une diminution considérable de la fraction relarguable du cadmium et du zinc, lors de la diminution du pH. Il faut signaler que ces valeurs de relargage sont évaluées si le pH de l'eau est amené à 5 pendant une heure: cependant, nous pensons que ces valeurs sont sous estimées parce que le pH peut rester bas plus d'une heure, surtout dans les plans d'eau présentant un pouvoir tampon faible ou peu calcaires. Néanmoins, il vaut mieux prendre en compte le pourcentage total de métaux

- soit déposés au fond du milieu récepteur pendant une durée du temps indéterminée,

- soit récupérés, par exemple dans le fond du bassin. Si cette récupération est réalisée dans le meilleur des cas, ils pourront être traités sinon stockés. Mais le stockage à long terme, notamment en décharge, pose les problèmes:

* d'une part de la diminution du pH

* d'autre part de l'état anoxique, provoqué par l'activité bactérienne, état qui peut entraîner la libération de ces métaux.

D'autre part, l'utilisation agricole de ces solides n'est pas conseillée, même s'ils ne dépassent pas les normes, car les fortes concentrations de métaux sont potentiellement relarguables, et, dans les sols agricoles, les métaux peuvent être assimilés par les plantes. Il n'y a pas beaucoup d'information sur la biodisponibilité des métaux particuliers, mais de toute manière il faut toujours considérer qu'il existe un risque important du relarguage.

Nous disons "relarguage", mais, avec les enseignements tirés de la méthode de spéciation, cela signifie pour nous "relarguage potentiel", nous ne savons pas dans quel délai de temps il peut se produire; d'autre part relarguage n'est pas biodisponibilité encore moins toxicité. La mobilité des métaux particuliers peut se manifester petit à petit ou bien par transformation en d'autres formes chimiques plus ou moins biodisponibles. Nous ne savons que peu de chose sur l'avenir de ces métaux: la seule affirmation que nous puissions faire c'est qu'ils sont potentiellement mobiles et que le risque de relarguage grandit au fur à mesure que les modifications des paramètres physico-chimiques environnant les solides sont plus extrêmes, par exemple une forte diminution du pH.

3.3.13 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité

Comme nous n'avons pas beaucoup de données expérimentales sur la biodisponibilité des métaux particuliers, nous pouvons calculer les coefficients de bioaccumulation selon la méthode proposée par Tessier (voir paragraphe 3.1.7.6). Cette méthode est basée sur la relation entre la concentration de la fraction oxydable (coefficient 1) ou l'addition des fractions échangeable, acido-soluble et réductible des métaux et la concentration de la fraction réductible du fer dans le même échantillon (coefficient 2). (Tableau 3.27).

Tableau 3.27 Coefficients d'adsorption particulière $[MS]_i/[Fe\text{ réductible}]_i$ à Béquigneaux.

| | fraction oxydable: 1 | | | fractions échang., ac-sol, et réd. :2 | | |
|----------------|----------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|-----------|-----------|
| | Pb | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu |
| | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} |
| Entrée | 0,87 | 54,3 | 45,5 | 12,9 | 341 | 1,46 |
| Bassin | 2,06 | 63,5 | 78,5 | 27,7 | 519 | 3,6 |
| Sortie | 4,61 | 94,1 | 91,4 | 58,6 | 656 | 2,8 |
| Tessier (1984) | 4 | 6 | 11 | 16 | 48 | 10 |

Nous observons que les solides de l'entrée et décantés au fond du bassin possèdent des coefficients 1 ou 2 plus importantes que ceux de Tessier, sauf pour le coefficient 1 du plomb et 2 pour le cuivre. Le zinc est l'élément avec les plus grandes valeurs.

Nous observons que, en général les solides sortants ont des valeurs plus élevées que les solides d'entrée et que les solides du bassin.

Par rapport aux coefficients calculés pour le collecteur de la Ferme de Savigny et celui de la Morée, nous avons à Béquigneaux pour le plomb des valeurs plus basses pour le coefficient 1 et 2. Pour le zinc nous avons par contre des coefficients 1 plus élevées et du même ordre de grandeur pour le coefficient 2. En conclusion, le plomb particulaire à Béquigneaux est moins bioaccumulable qu'à la Ferme de Savigny et au poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique, par contre le zinc particulaire est plus biodisponible, surtout dans les solides à la sortie du bassin de Béquigneaux.

3.3.14 Evaluation des charges de métaux lourds

Nous avons calculé les charges de plomb, zinc et cadmium à l'entrée et à la sortie du bassin. Le tableau 3.28 indique pour les échantillons de l'entrée et sortie : les volumes d'eau, les concentrations en matières en suspension (MES) et les charges.

Tableau 3.28 Bilan de Matières en suspension (MES) dans l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux.

| | | Entrée 1 | Entrée 2 | Sortie | Rendement (%) |
|--------|-------------------|----------|----------|--------|---------------|
| Volume | (m ³) | 5302 | 8500 | 13802 | |
| MES | (mg/l) | 736 | 177 | 49 | |
| MES | (kg) | 3900 | 1504 | 686 | 87,3 |

A partir de ces valeurs nous avons calculé une **efficacité moyenne** de décantation des MES dans le bassin de **87,3 %**. Ce qui signifie que dans le fond du bassin 4720 kg des solides se sont déposés.

Dans le tableau 3.29 figurent les bilans des métaux dissous: nous avons pondéré les charges (Qi) des entrées avec les volumes admis: les charges Qi sont calculées en utilisant la relation suivante:

$$Q_i = C_i \times V_i$$

ou Ci es la concentration du métal total dissous et Vi est le volume d'eau des entrées ou de sortie. Pour calculer les charges des métaux dissous à la sortie, nous avons utilisé la concentration moyenne en sortie sans pondération.

Tableau 3.29 Bilan des métaux totaux dissous au cours de l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux

| | Concentration (µg/l) | | | Charges (kg) | | |
|---------------|----------------------|-------|------|--------------|-------|-------|
| Echantillon | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd |
| Entrée 1 | 10,20 | 10,00 | 1,00 | 0,054 | 0,053 | 0,005 |
| Entrée 2 | 9,00 | 18,00 | 1,80 | 0,077 | 0,153 | 0,015 |
| Total entrée | | | | 0,131 | 0,206 | 0,020 |
| Sortie | 8,50 | 58,00 | 6,20 | 0,118 | 0,801 | 0,085 |
| Epuration (%) | | | | + 10 | - 340 | - 308 |

Le tableau 3.30 présente le bilan des métaux particuliers. Pour calculer le bilan de la sortie nous avons utilisé comme concentration de métaux totaux particuliers la somme des fractions de spéciation géochimique de chaque métal

Tableau 3.30 Bilan des métaux totaux particuliers au cours de l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux.

| Echantillon | Concentration (mg/kg ms) | | | Charges (kg) | | |
|---------------|--------------------------|------|-----|--------------|-------|------|
| | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd |
| Entrée 1 | 408 | 4434 | 996 | 1,59 | 17,29 | 3,89 |
| Entrée 2 | 580 | 2339 | 273 | 0,88 | 3,52 | 0,41 |
| Total entrée | | | | 2,47 | 20,81 | 4,30 |
| Sortie | 836 | 4374 | 489 | 9,57 | 3,00 | 0,34 |
| Epuration (%) | | | | + 77 | + 85 | + 92 |

Le tableau 3.31 montre les charges totales (dissoutes et particulières) des métaux, calculées à partir des valeurs indiquées dans les tableau 3.29 et 3.30.

Tableau 3.31 Charges totales de métaux dissous et particuliers (kg) au cours de l'événement pluvial du 19.10.89 dans le bassin de Béquigneaux. Les charges décantées au fond du bassin ont été estimées par différence entre entrée et sortie.

| Métal | Entrée | Sortie | Fond | Epuration (%) |
|-------|--------|--------|-------|---------------|
| Pb | 2,60 | 0,69 | 1,91 | 73 |
| Zn | 21,02 | 3,80 | 17,22 | 82 |
| Cd | 4,32 | 0,42 | 3,90 | 90 |

Pour vérifier ces taux d'épuration nous pouvons calculer les charges de chaque métal à partir de la quantité de solides décantés au fond du bassin et de la concentration de chaque métal. Nous avons déterminé la concentration de métaux particuliers dans ces solides, mais, comme nous l'avons déjà expliqué la distribution de chaque métal dans les solides décantés au fond du bassin n'est pas homogène. Le tableau 3.32 indique les charges maxima, minima et moyennes des métaux décantés dans le bassin, en utilisant les concentrations particulières de ces métaux (maxima, minima et moyenne) déterminées sur les solides décantés indiqués dans la figure 3.24 Dans ce tableau nous indiquons les écarts maxima, minima et moyens (exprimés en pourcentage), en comparant les valeurs ainsi calculées et celles estimées dans le tableau 3.31.

Tableau 3.32 Concentrations et charges des métaux particuliers déposés au fond du bassin de Béquigneaux en supposant que 4.720 kg de MES ont décantés. Comparaison avec les charges épurées évaluées dans le tableau 3.31.

| Métal | Concentration. (mg/kg m.s.) | | | Charges (kg) | | | Charges déposées - épurées | | |
|-------|-----------------------------|------|------|--------------|------|------|----------------------------|------|------|
| | max. | min. | moy. | max. | min. | moy. | max. | min. | moy. |
| Pb | 633 | 400 | 499 | 2,9 | 1,9 | 2,3 | 36,1 | 1,2 | 23,0 |
| Zn | 3653 | 2109 | 2759 | 17,2 | 9,9 | 13,0 | 73 | 0,1 | 24,4 |
| Cd | 648 | 179 | 413 | 3,0 | 0,8 | 1,9 | 100 | 27,5 | 50,0 |

Nous observons pour le plomb et le zinc que ces 2 méthodes d'évaluation des charges métalliques sont différentes de 25 % environ, par contre pour le cadmium l'écart moyen atteint 50 %. Nous ne pouvons pas déterminer laquelle des 2 approches est la plus fiable.

Dans le tableau 3.33 nous comparons les charges métalliques mesurées lors de

l'étude effectuée par le Laboratoire d'Hydrologie Mathématique de Montpellier sur quatre bassins expérimentaux (d'après STU, 1985).

Tableau 3.33 Comparaison des charges maximales observées dans l'étude sur quatre bassins expérimentaux (d'après STU, 1985) à celles évaluées pour Béquigneaux dans le tableau 3.31.

| Métal | Maurepas | Les Ulis | Aix Zup | Aix Nord | Béquigneaux |
|---------|----------|----------|---------|----------|-------------|
| Pb (kg) | 1,89 | 0,94 | 0,54 | 1,71 | 1,9 |
| Zn (kg) | 3,91 | 2,55 | 1,71 | 2,09 | 17,2 |
| Cd (kg) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 3,9 |

En général les charges des métaux du bassin de Béquigneaux sont plus importantes (7 fois pour le zinc, 200 fois pour le cadmium) que celles des 4 bassins expérimentaux. A la sortie du bassin de Béquigneaux, les charges de métaux sont du même ordre de grandeur que celles des bassins expérimentaux, sauf le cadmium, encore 20 fois plus supérieure. Néanmoins, dans l'étude sur les quatre bassins expérimentaux, pour une pluie exceptionnelle (47,4 mm et 52 mm/h sur 5 min), on a mesuré les charges de 3,19 kg de plomb, 15,4 kg de zinc et 0,3 kg du cadmium. Pour le plomb et le zinc ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les nôtres, mais pour le cadmium, même dans cette pluie exceptionnelle nous avons une charge plus importante.

Le tableau 3.34 rassemble les efficacités d'épurations des bassins de retenue et autres méthodes de traitement des pollutions métalliques dans les eaux pluviales. Nous constatons que les méthodes de filtration latérale et d'infiltration-percolation présentent les efficacités les plus performantes, mais ces valeurs ont été obtenues avec de l'eau de pluie artificielle. La méthode par décantation d'élimination du plomb dans le bassin de Béquigneaux est plus efficace que celles d'autres bassins en France, elle n'est surclassée que par les bassins en série mais n'atteint pas les résultats obtenus dans les bassins aux USA et au Canada.

En ce qui concerne le zinc, les taux d'épuration obtenus à Béquigneaux sont plus élevés que ceux obtenus avec les autres méthodes, sauf pour la filtration latérale et l'infiltration-percolation.

Tableau 3.34 Efficacité du traitement des eaux pluviales (%)

| Méthode | Pays | Pb | Zn | Référence |
|--------------------------|--------|----|----|-----------------|
| bassin | France | 73 | 82 | ce travail |
| bassin | USA | 83 | 70 | Martin, 1987 |
| bassin | Canada | 89 | - | Marte, 1989 |
| bassin | France | 41 | 45 | |
| bassin | | 63 | 53 | |
| bassin | | 44 | 26 | |
| trois bassins en série | | 96 | - | LROP, 1979 |
| décantation | | 75 | 78 | Vignolles, 1989 |
| filtration latérale | | 89 | 97 | |
| infiltration-percolation | | 99 | 94 | |
| dessableur | | 58 | 42 | Marte, 1989 |
| déshuileur | | 12 | 10 | |
| filtration sur sable | | 80 | 80 | |
| filtration sur colonne | | 48 | | |
| ultrafiltration | | 52 | 55 | |

Bien que nous ayons des efficacités d'élimination des métaux comparables à celles obtenues dans d'autres bassins, il reste encore une quantité importante de métaux qui sort du bassin et qui est rejetée en milieu naturel. En ce qui concerne les métaux dissous, 118 g de plomb, 801 g de zinc et 85 g de cadmium sortent du bassin. Sous sa forme dissoute, le plomb est le métal qui possède le moins d'effet sur l'environnement aqueux. En effet, la plus grande partie du plomb est constituée par des espèces stables, non biodisponibles. A l'opposé, le zinc et le cadmium sont plus biodisponibles et donc plus dangereux.

Pour éliminer les métaux, (en particulier le zinc et cadmium dissous) sortant du bassin de retenue, on pourrait utiliser des matériaux complexants: ces métaux se trouvent sous des formes libres ou complexées labiles. On pourrait utiliser des résines synthétiques ou bien des produits naturels comme la tourbe. Le caractère stable du plomb dissous rend plus difficile son élimination par ces méthodes.

Pour les métaux particuliers, il reste encore, à la sortie du bassin, 570 g de plomb, 3 kg de zinc et 340 g de cadmium. Le zinc et le cadmium sont les plus dangereux: 2,5 kg de zinc et 68,9 g de cadmium sont susceptibles d'être libérés par une diminution du pH. La filtration sur sable ou d'autres systèmes filtrants tels que la filtration tangentielle peuvent retenir ces solides et donc les métaux.

Il reste encore à traiter 4,7 tonnes de solides déposés au fond du bassin. Ces solides sont très riches en zinc et cadmium, relativement mobiles. Il serait possible de diminuer la concentration de ces métaux par un traitement acide, en colonne ou en pot. 11,6 kg de zinc et 1,97 kg de cadmium seraient éliminables par cette méthode.

3.3.15 Conclusions

La campagne de mesures dans le bassin de retenue de Béquigneaux nous permet de tirer les conclusions suivantes :

a - Les métaux totaux dissous ne dépassent pas les normes de qualité exigées pour la fabrication d'eau potable, sauf pour le cadmium. Il existe un relarguage important du zinc et du cadmium dissous lors de la vidange du bassin.

b - La concentration du plomb particulière est relativement plus basse que les concentrations trouvées dans les autres sites ainsi que celles rapportées dans les publications. Par contre, les concentrations de zinc, cuivre et spécialement de cadmium

sont plus élevées que dans les autres sites. **Les solides doivent être considérés comme étant exceptionnellement contaminés. Ils dépassent les limites maximales admissibles pour le zinc et surtout pour le cadmium dans le cadre d'une utilisation agricole.**

c - Il apparait une corrélation entre le zinc, le cadmium et le cuivre particulaire avec le fer présent dans les MES et les dépôts.

d - La spéciation des métaux dissous à l'entrée et à la sortie du bassin indique que :

- * le plomb se trouve principalement dans la fraction stable,
- * par contre, le zinc et le cadmium se situent en majorité dans la fraction biodisponible.

e - La spéciation des métaux particulaires indique que:

- * le plomb se trouve principalement dans fraction résiduelle,
- * par contra le zinc et le cadmium se présentent dans la fraction réductible,
- * le cuivre se trouve principalement dans la fraction oxydable,
- * le fer est localisé dans la fraction résiduelle,
- * le manganèse est distribué entre la fraction réductible et résiduelle.

f - La remobilisation éventuelle des métaux particulaires dans le bassin de Béquigneaux par une diminution du pH est moins importante que celle trouvée dans le cas des solides du poste de relevage de Courcelles.

g - Les coefficients de biodisponibilité du plomb à Béquigneaux sont plus basses par contre ceux du zinc sont plus élevés que ceux calculés à la Ferme de Savigny ou dans le collecteur de la Morée.

h - Les charges des métaux véhiculées par la pluie étudiée ont été:

- * métaux dissous: 0,13 kg de Pb, 0,801 kg de Zn et 0,085 kg de Cd:
- * métaux particulaires : 2,5 kg de Pb, 20,8 kg de Zn et 4,3 kg de Cd.

i - **L'efficacité de l'épuration du bassin de Béquigneaux a été pour la pluie étudiée d'environ: 73 % pour le Pb, 82 % pour le Zn et 90 % pour le Cd.**

3.4 BASSIN DE LA MOLETTE

Le bassin de retenue de la Molette est un bassin sec et revêtu, alimenté en temps de pluie par l'eau provenant des collecteurs unitaires: il reçoit donc un mélange d'eaux usées et d'eaux de pluie. Les rejets des réseaux unitaires en temps de pluie sont les plus fréquents. Dans toutes les villes "anciennes", c'est le type de réseau d'assainissement qui existe pour évacuer les eaux pluviales et éviter les inondations. Pour cette raison il nous a paru important d'effectuer nos recherches sur ce site. Ce travail a été défini et mené conjointement avec l'équipe de la Direction de l'Eau et de l'Assainissement du Département de la Seine-Saint-Denis (Division Hydrologie Urbaine et Opérationnelle, cellule qualité des eaux), l'équipe du Centre de Recherche et de Gestion de Ressources Naturelles de l'Environnement de l'Ecole de Ponts et Chaussées et l'ENGREF et l'équipe de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse. Ces équipes sont intéressées par la capacité de dépollution des eaux pluviales par décantation en bassin de retention.

3.4.1 Description du site

Le bassin de la Molette est situé en limite des communes de Dugny et la Courneuve au nord de Paris. Le bassin versant comprend une partie des communes de Blanc Mesnil, Pavillon sous Bois, le Raincy, Livry-Gargan, Clichy sous Bois. Sur un bassin versant aussi vaste situé en zone urbaine presque tous les types d'urbanisation sont rencontrés: collectif récent, collectif ancien, zone pavillonnaire dense et assez ancienne, zone d'activité industrielle et commerciale. Ce bassin versant ne comporte pas de zones non construites de grande surface. Il y a des ensembles collectifs récents sur la commune de Clichy sous Bois. Le pavillonnaire et le collectif ancien sont globalement dominants. Il n'y a pas de grosses zones industrielles. La figure 3.31 présente une carte avec l'emplacement de la retenue et de son bassin versant.

Le bassin est composé de trois compartiments. Le premier est bétonné, il est relié à un deuxième compartiment en herbe par un déversoir d'une longueur de 20 m dont la cote est à 34,76 m. Ces deux compartiments se vidangent dans un collecteur pluvial traversant la partie revêtue. Ils ont une capacité équivalente de 50.000 m³. Le troisième compartiment est un bassin en eau d'une capacité pouvant atteindre 150.000 m³. La figure 3.32 montre un diagramme de l'ensemble de ces trois bassins.

3.4.2 Fonctionnement hydraulique

Le réseau alimentant le bassin se compose d'amont en aval de deux parties. La première partie est un **réseau unitaire** maillé qui traverse en amont les communes de Bondy, Pavillons sous bois et Livry-Gargan; Drancy et Le Blanc Mesnil dans la partie centrale puis le Bourget et Dugny en aval (ce réseau communique avec celui de Bondy-Blanc Mesnil (BBM) au moyen de quatre siphons qui sont situés en amont de Léon Jouaux, Max Dormoy, Pasteur et Verdun et par deux déversoirs marseaux et par le Barrage gonflable d'Henri Barbusse, ce dernier recevant en plus les eaux de refoulement de la station de pompage de Balagny (Aulnay sous Bois). La seconde partie est un réseau profond formé par un collecteur pluvial, celui de BBM débutant en amont de Bondy et traversant Aulnay sous Bois et le Blanc Mesnil pour se jeter ensuite dans le compartiment revêtu de la Molette.

Chronologiquement le remplissage du bassin de la Molette s'effectue de la façon suivante: fermeture de la vanne VR1 et de la vanne VS positionnée à la cote 34,50 (voir figure 3.32), remplissage du compartiment revêtu jusqu'à la cote 34,50 m, ce qui permet d'avoir dans le compartiment revêtu une hauteur d'eau de 1,95 m avant déversement, ce qui correspond à un volume d'eau d'environ 20.000 m³.

Le 7 Août 1989 à 19h45 le niveau de la vanne seuil a été atteint, l'eau est partie en surverse vers le collecteur EP et rejoint la Vieille Mer en aval. A 20h10 le niveau du déversoir de communication entre les compartiments secs (revêtus et en herbe) (côte 34,76 m) a été atteint et l'eau s'est écoulée vers le bassin en herbe. La côte maximale de 34,91 m a été atteinte à 20h25 et la hauteur d'eau dans le bassin au niveau de la vanne VR1 était alors de 2,36 m. Le déversoir entre les deux compartiments s'est désamorçé vers 22h45, et le bassin en herbe, d'un volume d'environ 11000 m³ n'était alors plus alimenté en eau.

Le 8 août 1989 à 9h10 le niveau de l'eau du premier compartiment était de 34,51 m. La vidange du compartiment revêtu a alors commencé. Elle a duré environ huit heures. C'est le 9 août à 10h10 qu'a commencé la vidange du compartiment en herbe pour se terminer vers 13h00.

3.4.3 Equipement du bassin

La Direction de l'Eau et de l'Assainissement du Département de Seine-Saint-Denis (DEASSD) a installé à l'entrée du compartiment revêtu deux échantillonneurs ISCO (le second sert de sécurité). Ils sont munis d'un déclencheur à niveau disposé à 4 centimètres dessus du niveau des eaux de temps sec et sont programmés pour effectuer un prélèvement toutes les dix minutes.

Pendant ce temps, une équipe du personnel de DEASSD prélève toutes les cinq minutes, à l'aide d'un seau de 10 litres, des échantillons d'eau brute entrant dans le bassin.

Deux autres échantillonneurs type ISCO ont été installés, l'un au niveau du déversoir communiquant entre les deux compartiments sec (revêtu et en herbe), l'autre dans le collecteur d'eau pluviale en aval du bassin revêtu. Ces deux échantillonneurs avaient la même fréquence de fonctionnement que les précédents.

Pour la vidange des deux compartiments remplis durant cette crue, on a prélevé de grands échantillons d'eau de 200 litres, et ces prélèvements ont été étalés dans le temps pour suivre l'évolution des différents paramètres de pollution. Nous avons remplis quatre bidons à la sortie. La figure 3.32 montre les installations des équipements de prélèvement.

3.4.4 Pluviométrie

La pluie étudiée a eu lieu le 7 Août 1989. Elle a traversé le Département de la Seine-Saint-Denis d'ouest en est à partir de 13h30. La pluie est tombée en deux temps. La première pluie a commencé vers 17h30 et a duré une heure. Elle est tombée dans la partie nord du Département. Les caractéristiques de cette pluie ont été: l'intensité moyenne a varié d'environ 5 à 13 mm/h avec une intensité maximale 70 mm/h à la Courneuve. La seconde pluie est tombée vers 18h30 dans le sud du département, cette pluie a été caractérisée par une intensité moyenne entre 3 et 6 mm/h avec une intensité maximale de 62 mm/h à Neuilly s/Marne.

L'annexe K montre les intensités moyennes et maximales mesurés dans différentes sites du Département de Seine Saint Denis. Les deux cellules orageuses ont touché le secteur de Drancy. Nous pouvons le constater dans le hyétogramme de Drancy présenté dans la figure 3.33. Ces informations sur la pluie ont été rapportées par la cellule d'hydrologie du DEASSD.

Figure 3.31 Localisation du bassin de retenue "La Molette".

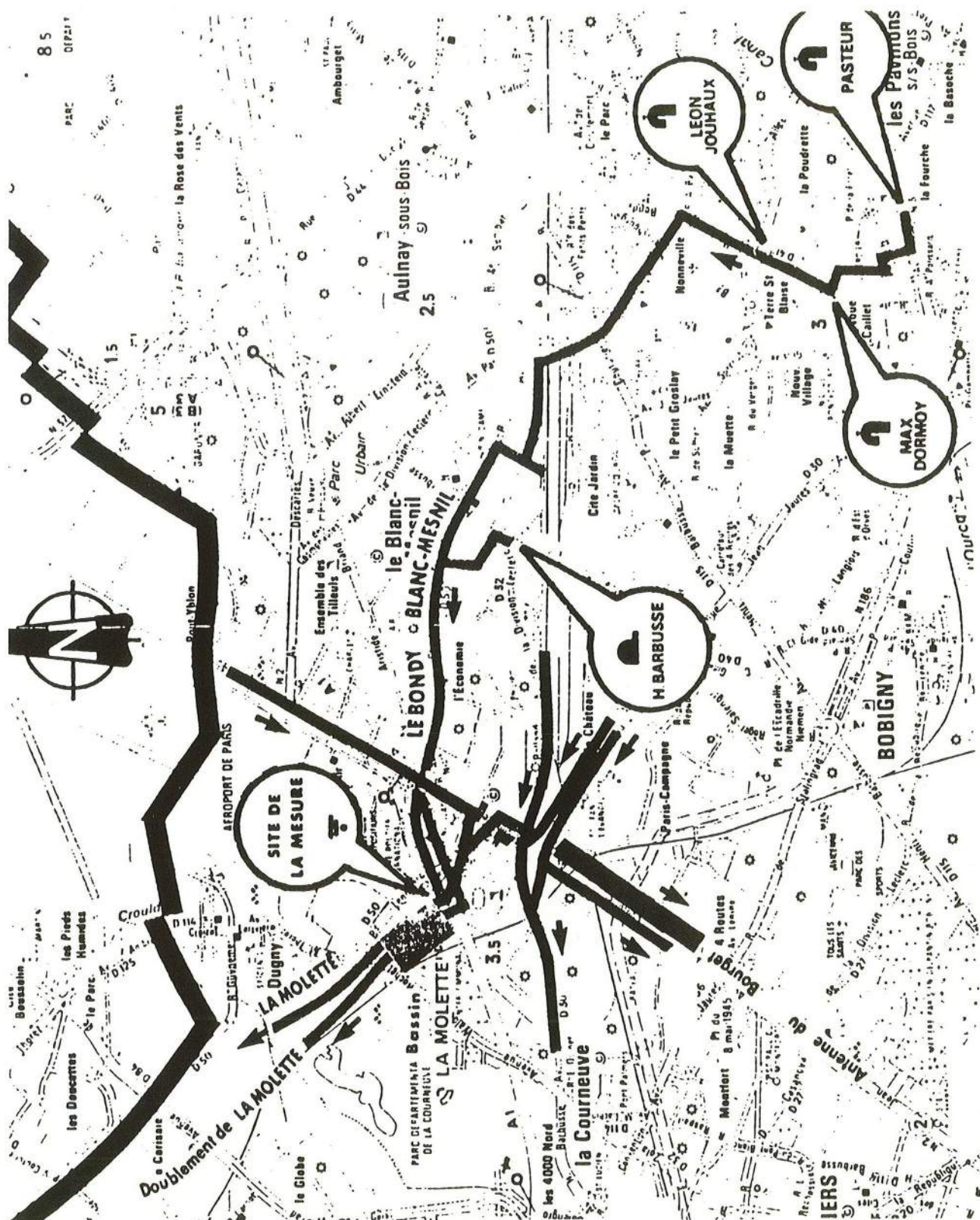
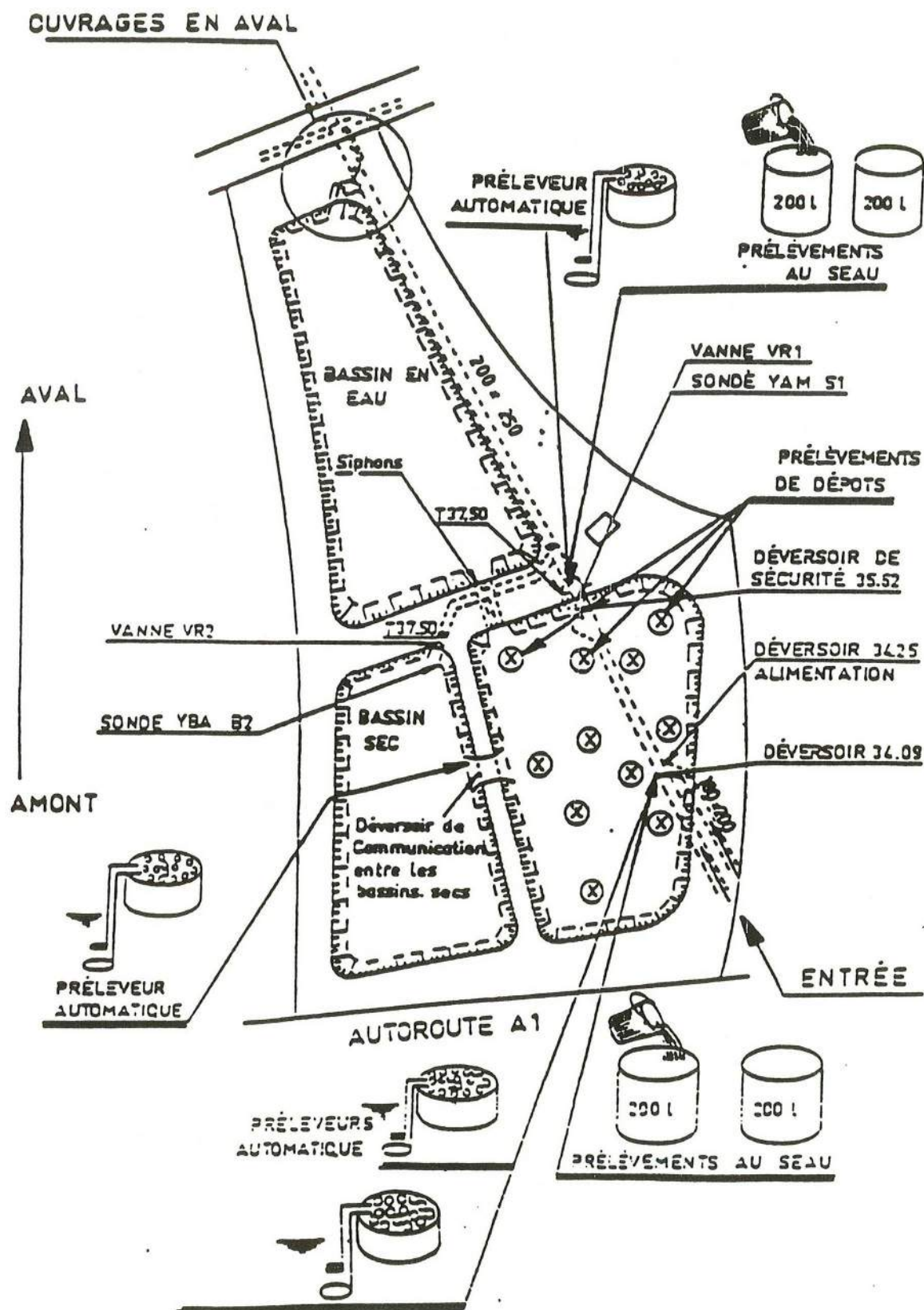


Figure 3.32 Schéma du bassin de retenue de "La Molette", ainsi que des équipements et sites de prélèvements d'eau brute ou décantée et des solides du fond du bassin.



3.4.5 Débitimétrie

Les débits et les volumes d'eau entrant dans le bassin de la Molette ont été calculés à partir des hauteurs d'eau. Pour calculer ces hauteurs, le DEASSD dispose de deux sources d'acquisition: les graphiques relevés par la cellule de mesure et les données transmises par téléphone au central de Rosny sous Bois. Pour déterminer les volumes d'eau dans le compartiment, les mesures sont calculées au niveau d'un central d'acquisition de données. Une abaque permet de compléter et valider ces valeurs du 7 Août 1989. Le volume d'eau total qui a transité dans le bassin de la Molette lors de la crue a été approximativement de 42.000 m³.

Le remplissage du compartiment revêtu a pris 2h15 (de 17h30 à 19h45 le 7 Août), la surverse d'eau vers le collecteur EP a mis 25 minutes, le remplissage du bassin en herbe 2h20 (de 20h25 à 22h45 le 7 Août). Le début de la vidange du compartiment revêtu est intervenu le 8 août à 9h10. Avant vidange l'eau a séjourné dans le compartiment 15 heures et 10 minutes. Le temps de séjour total de l'eau à la fin de la vidange complète du compartiment a été de 23 heures et 10 minutes. Pour le bassin en herbe la vidange a commencé le 9 août à 10h10, l'eau a séjourné dans ce bassin 37 heures et 45 minutes depuis son arrivée, et 45 heures et 5 minutes si l'on considère la fin du remplissage du bassin.

3.4.6 Prélèvement des échantillons

Nous avons récupéré des échantillons d'eau dans 3 bidons de 200 litres, à l'entrée. La quantité de solides récupérée par bidon étant très faible, nous avons mélangé les solides recueillis dans les 3 bidons pour avoir des quantités suffisantes pour la détermination des métaux totaux et la spéciation.

Nous avons récupéré 4 échantillons d'eau lors de la vidange des bassins, mais vu les faibles concentrations de MES (73 mg/l), nous n'avons pu effectuer que la spéciation des métaux et non la détermination directe des métaux totaux: ce dernière concentration a été évaluée en additionnant les valeurs trouvés dans les fractions géochimiques.

Nous avons prélevé 10 échantillons de solides décantés au fond du bassin sec revêtu, la localisation de ces échantillons apparaît sur la figure 3.34.

3.4.7 Métaux totaux dissous

La figure 3.34 présente les résultats des métaux totaux dissous dans les échantillons prélevés à l'entrée et à la sortie du bassin de la Molette.

Les concentrations en plomb total dissous sont plus basses que celles trouvées dans le bassin de Béquigneaux, dans le collecteur de la Ferme de Savigny et dans le collecteur de la Morée. Elles sont aussi plus faibles que les valeurs publiées par Morrison (1984). Les figures de l'annexe L (Pollutogrammes de la pluie du 9 Août 1989 au Bassin de la Molette) montrent la variation des MES pendant l'entrée de l'eau dans le bassin. Les valeurs des MES sont de l'ordre de 400 à 600 mg/l, avec une valeur maximale de 1200 mg/l: ces fortes valeurs de MES sont probablement la cause de la faible concentration du plomb dissous. Nous observons qu'entre l'entrée et la sortie, il n'y a pas de grandes différences. Ce comportement est différent si on le compare à celui du bassin de Béquigneaux où nous avons observé une diminution de la concentration du plomb dissous à la sortie du bassin. On peut penser que le plomb dans les collecteurs du réseau unitaire se trouve déjà équilibré avec les solides.

Figure 3.33 Hyétogramme de la pluie enregistrée à Drancy le 7 Août 1989.

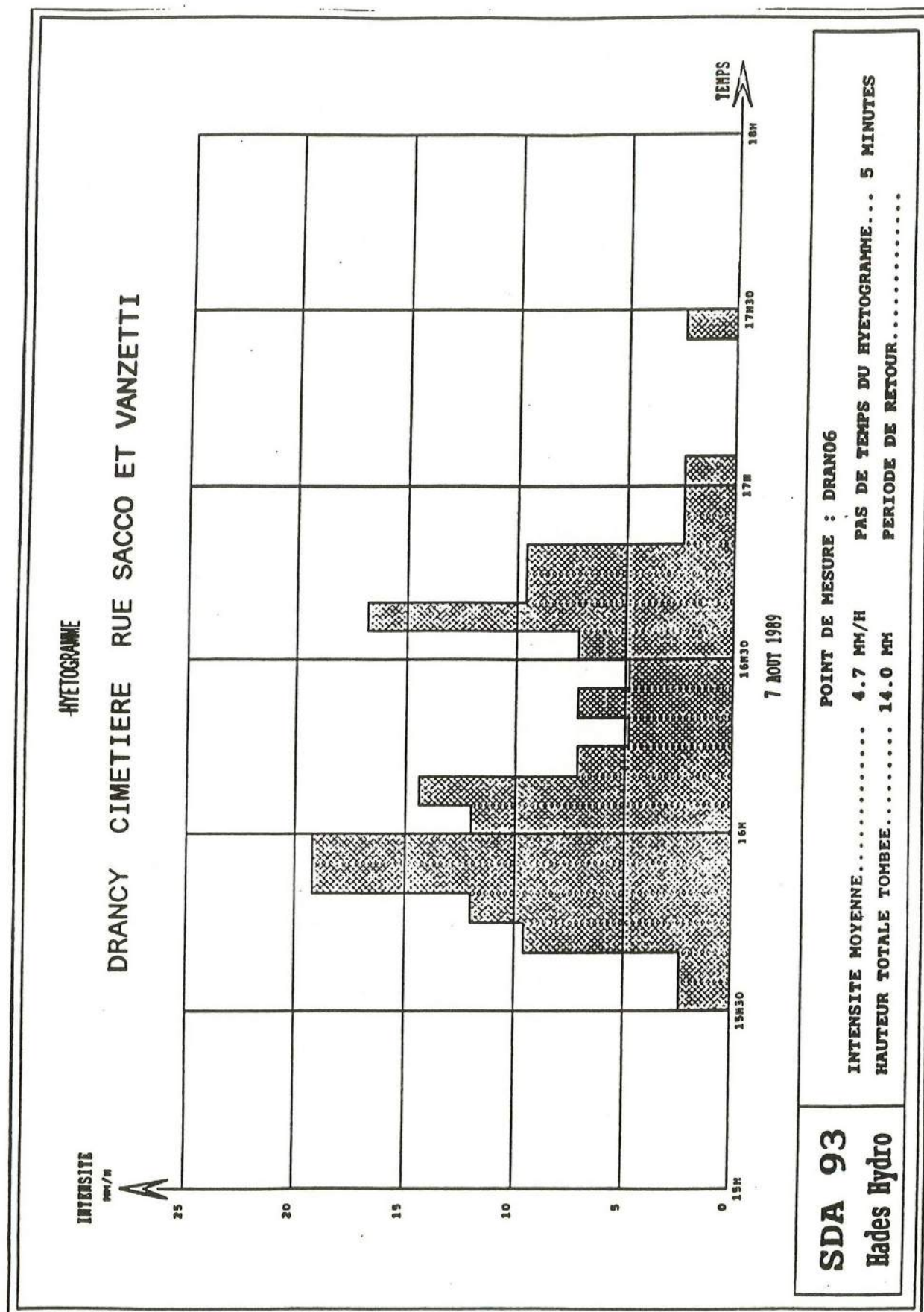


Figure 3.34 Sites de prélèvement des solides au fond du bassin sec et revêtu de la Molette.

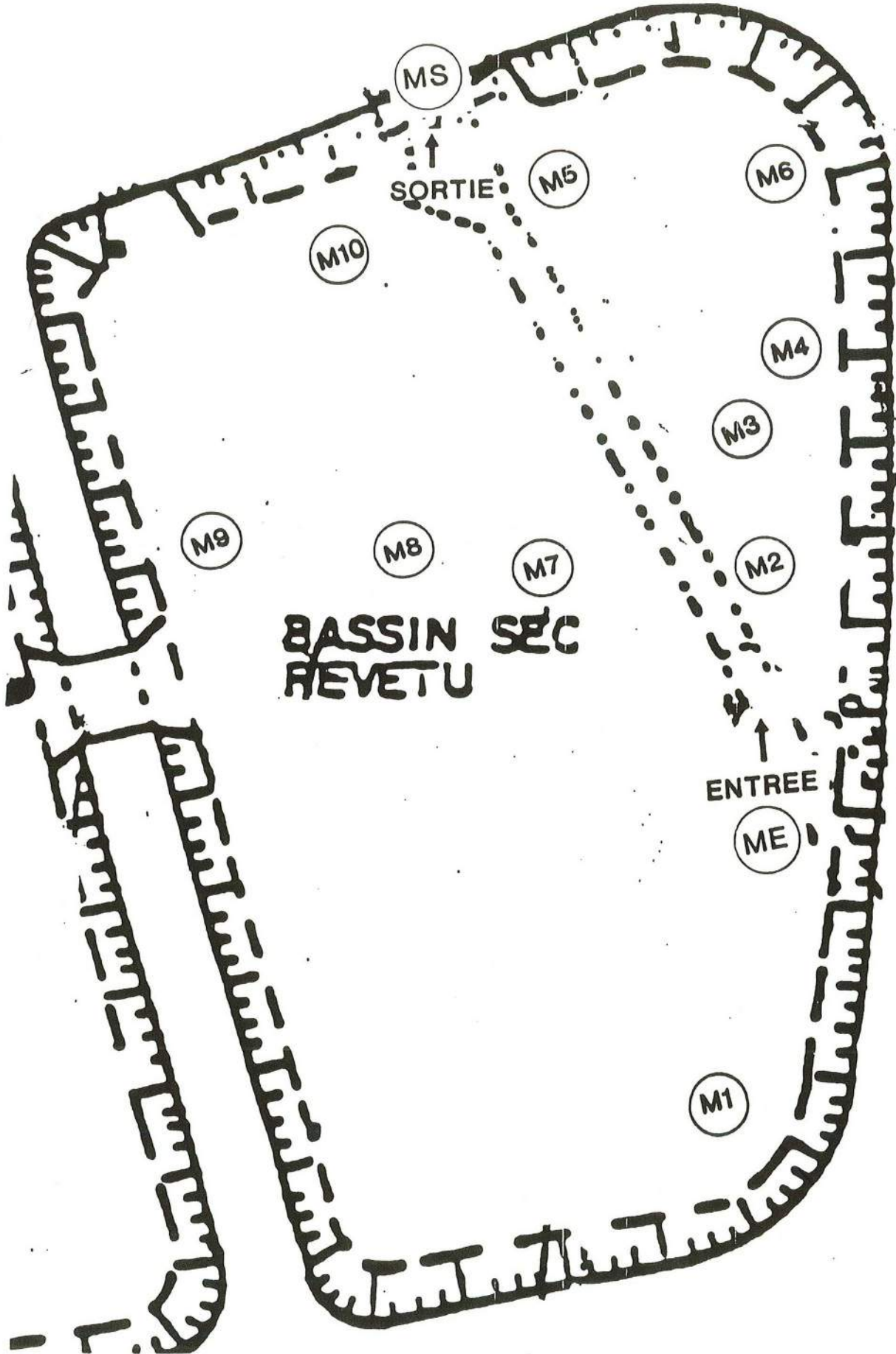
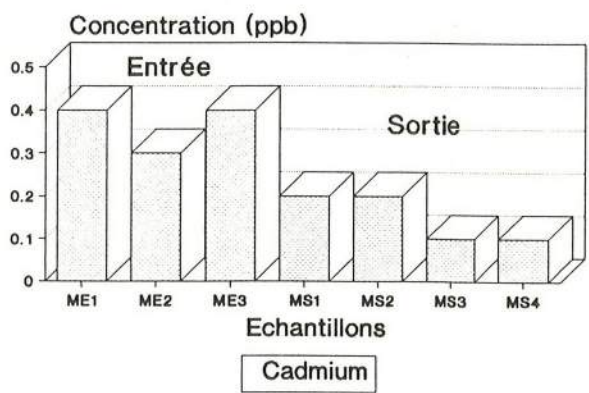
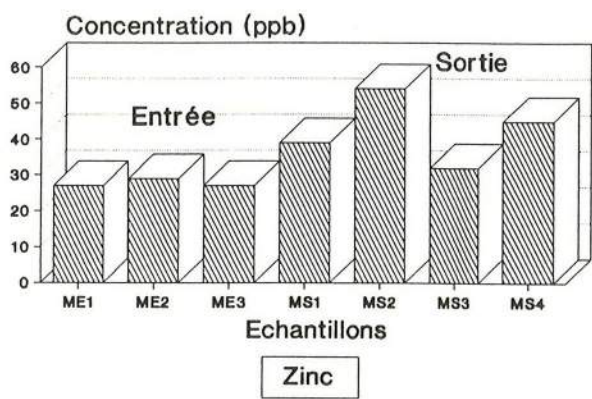
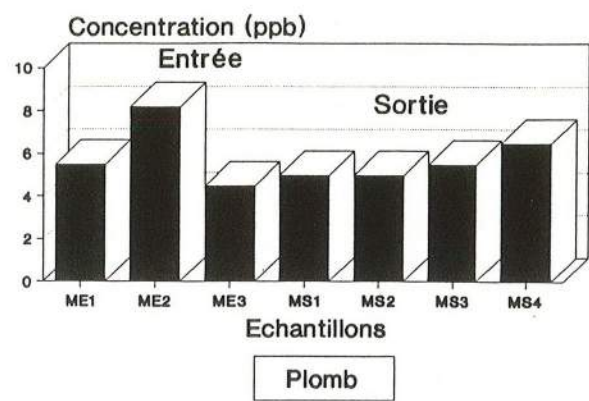


Figure 3.35 Métaux totaux dissous dans les échantillons d'eau brute en entrée et sortie du bassin de la Molette (7-8 Août 1989).



La concentration du zinc dissous est un peu plus élevée comparativement aux concentrations à l'entrée du bassin de Béquigneaux, et au collecteur de la Ferme de Savigny. Toutefois cette concentration en zinc est plus faible que celle observée dans le collecteur de la Morée.

Le zinc à la sortie du bassin est d'une concentration trois fois plus faible que celle mesurée à la sortie du bassin de Béquigneaux. L'origine du relargage du zinc observé à Bordeaux peut provenir de la gestion du bassin de Béquigneaux et notamment du débit de la vidange. En ce qui concerne le cadmium, les concentrations à l'entrée et à la sortie du bassin de la Molette sont beaucoup plus faibles que celles mesurées à Béquigneaux, et du même ordre de grandeur que dans le collecteur du bassin de retenue de la Ferme de Savigny et dans celui de la Morée. La concentration en cadmium des échantillons en sortie du bassin de La Molette est plus faible que celle mesurée à l'entrée de ce bassin. A la Molette la forte concentration en solides décantés liée à un temps plus long de séjour dans le bassin ont probablement augmenté l'adsorption du cadmium sur les solides. Par contre à Béquigneaux nous avons observé une concentration en cadmium plus importante à la sortie qu'à l'entrée, dûe à un fort relargage lors de la vidange.

Les concentrations en métaux dissous dans les eaux du bassin de la Molette sont au dessous des limites maxima établies pour l'eau utilisée dans la fabrication de l'eau potable.

3.4.8 Métaux totaux particuliers

La figure 3.36 présente les concentrations en plomb, en zinc, en cadmium, en cuivre, en fer et en manganèse particulière déterminées dans l'échantillon de l'entrée et les dix échantillons prélevés au fond du bassin de la Molette après décantation.

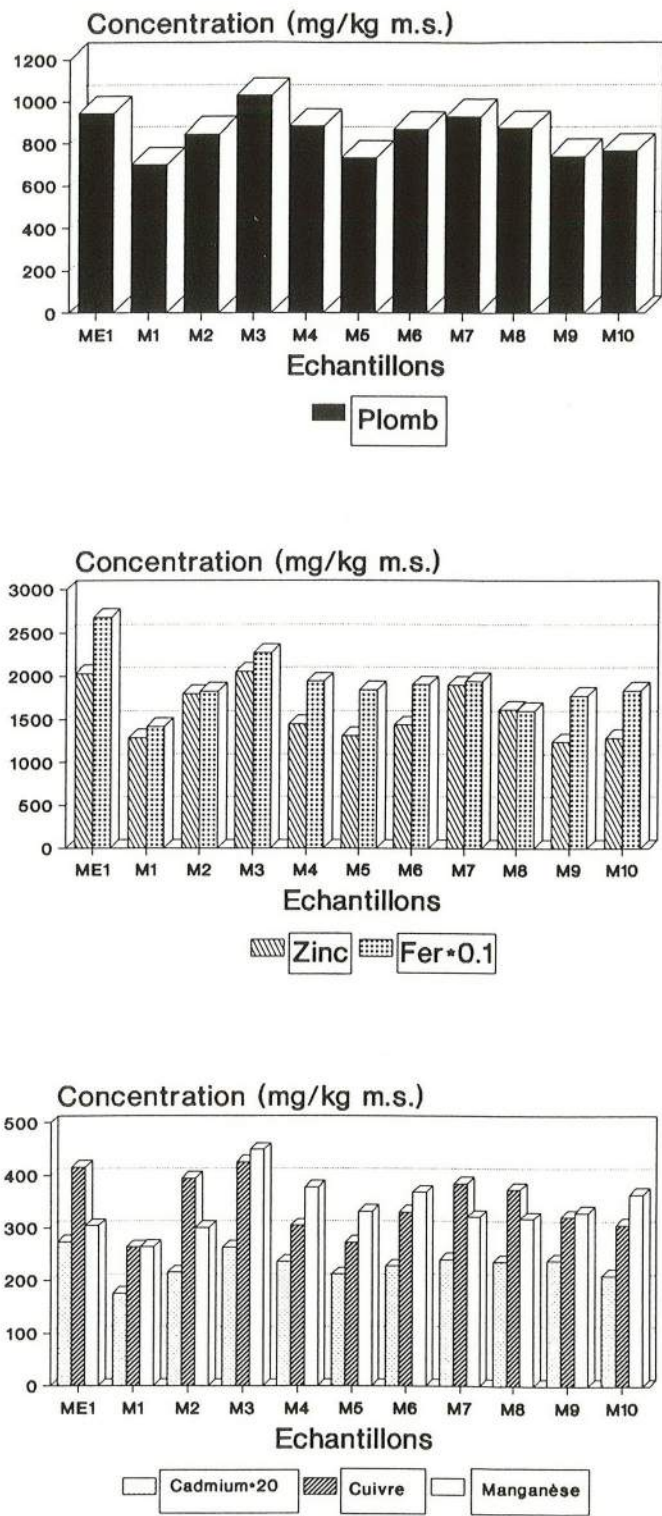
Dans le tableau de l'**annexe M** nous présentons les concentrations mesurés et les dispersions (en pourcentage) obtenues lors de la détermination des teneurs en métaux totaux particuliers en utilisant deux échantillons en parallèle. Nous avons des écarts de moins de 10 %, sauf pour le zinc dans les échantillons M2 et M6, pour le cuivre dans l'échantillon M3 et le fer dans l'échantillon M3.

La teneur en plomb des solides à l'entrée du bassin et de ceux décantés dans le bassin est du même ordre de grandeur. La concentration en plomb particulière dans les solides décantés varie de 702 (M1) à 1029 mg/kg m.s.(M3) avec une concentration moyenne de 839 mg/kg m.s..

Nous avons observé des concentrations en plomb total particulière un peu plus élevées que celles du bassin de Béquigneaux, parce que le bassin versant de la Molette est traversé par un trafic automobile intense sur des autoroutes importantes, comme l'autoroute A1 qui fait communiquer la région parisienne avec la région Nord, et Paris avec l'aéroport Charles De Gaulle. Dans le collecteur de la Morée, localisé à proximité du bassin de la Molette, nous avons mesuré des concentrations en plomb voisines de celles du bassin de la Molette.

Gutekunst (1989) a mesuré des concentrations en plomb de 150 à 500 mg/kg m.s. dans les dépôts récupérés dans les canalisations des eaux usées, ces valeurs sont inférieures à celles que nous avons mesurées à la Molette.

Figure 3.36 Métaux totaux particuliers en entrée et dans les sédiments desposés au fond du bassin de la Molette (mg/kg m.s.). Voir sur figure 3.34 la localisation des sédiments.



Nous avons observé des concentrations en zinc dans les solides décantés de 1241 (M9) à 2053 mg/kg m.s. (M3) avec une concentration moyenne de 1538 mg/kg m.s.; ces concentrations sont moins importantes que celles des solides du bassin de Béquigneaux, mais plus importantes que dans le collecteur de la Morée. Wilbert et al. (1979) a trouvé 1210 mg/kg de zinc dans les solides prélevés dans un collecteur pluvial, cette valeur est très proche de nos résultats; Wilbert a effectué ces mesures dans un collecteur plutôt séparatif qu'unitaire, mais l'effet de dilution de la pluie à la Molette rend moins important le fait que le collecteur qui alimente ce bassin soit unitaire. Il ne faut pas oublier que la pluie piégée dans le bassin est une pluie importante avec une période de retour de 2 ans. Gutekunst (1989) a mesuré une concentration en zinc de 1000 à 2000 mg/kg m.s. dans les dépôts de canalisation d'eaux usées sont des valeurs voisines de celles observées dans le bassin de la Molette.

Le tableau 1.7 du chapitre 1 montre les concentrations de zinc, de plomb et de cadmium, mesurées dans les dépôts en réseau unitaire. Dans la figure 3.36 nous observons que pour le zinc nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans le tableau 1.7, mais nous avons des concentrations en plomb plus importantes.

En ce qui concerne le cadmium, nous avons dans les solides décantés des concentrations qui vont de 8 à 13 mg/kg m.s. avec une moyenne de 11 mg/kg m.s.. Ces valeurs sont beaucoup plus basses que les valeurs des concentrations dans les solides de Béquigneaux. Par rapport au collecteur de la Morée, nous avons des concentrations du même ordre de grandeur. Gutekunst a trouvé des concentrations de 4 à 10 mg/kg m.s. en cadmium dans les dépôts des canalisations des eaux usées.

Le tableau 3.35 montre les concentrations de métaux totaux mesurées dans les pollutogrammes des campagnes de mesure effectuées à la Molette en 1983 (DDSSD, 1987) et les valeurs des concentrations en plomb et en zinc maxima et minima des pollutogrammes obtenus dans notre étude (**Annexe M**).

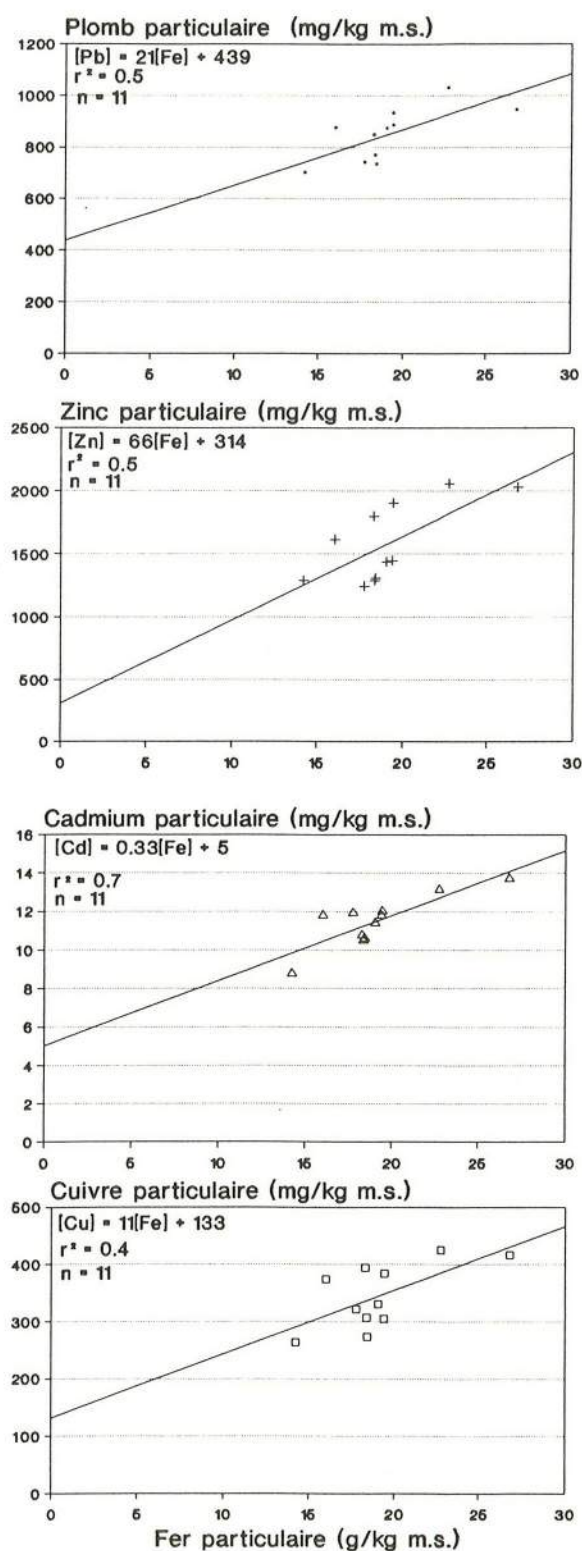
Tableau 3.35 Concentration des métaux totaux (mg/l) dans les eaux brutes du bassin de la Molette lors de 4 événements pluvieux en 1983 (DDE, 1987) et lors de la pluie du 7 Août 1989.

| Date unités | Q _{moy} (m ³ /s) | Vol (m ³) | Pb (mg/l) | | Zn (mg/l) | |
|----------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------------|-----|--------------|-----|
| | | | max | min | max | min |
| 4.5.83 | 0,75 | 21850 | 0,64 à 0,18 | | 0,20 à 0,13 | |
| 8.6.83 | 0,47 | 5223 | 0,52 à 0,07 | | 2,45 à 1,17 | |
| 9.6.83 | 0,78 | 24228 | 0,83 à 0,18 | | 2,16 à 0,26 | |
| 24.6.83 | 0,27 | 12518 | 0,85 à 0,18 | | 1,94 à 0,62 | |
| 7.9.89 | 2,9 | 42000 | 0,90 à 0,50 | | 1,40 à 0,38 | |

Ce tableau montre l'importance de la pluie que nous avons étudiée, le débit moyen à l'entrée du bassin a été entre 3 et 10 fois plus important. La teneur en plomb total particulaire a été plus importante dans notre campagne qu'en 1983; par contre nous avons une teneur en zinc particulaire plus faible, ce qui montre bien que les concentrations en métaux dépendent non seulement de l'intensité de la pluie, mais aussi d'autres facteurs comme la période de temps sec précédant la pluie, du nettoyage de la surface de ruissellement et de l'entretien des réseaux.

Afin de comparer nos résultats avec les valeurs déterminées en réseaux unitaires par temps de pluie, nous avons calculé la concentration des métaux totaux.

Figure 3.37 Courbes de corrélation de métaux toxiques avec le fer dans les solides du bassin de la Molette lors de la pluie du 7 Août 1989.



Nous avons fait l'addition des charges de métaux dissous et de métaux particulaires que nous avons divisée par le volume total. Les valeurs ainsi déterminées sont pour le:

- plomb 0,58 mg/l,
- zinc 1,27 mg/l,
- cadmium 0,0088 mg/l.

Pendant un an Philippe et Ranchet (1986) ont fait des mesures de teneur en plomb dans des collecteurs séparatifs très pollués. Devant le taux de pollution de ces collecteurs, ces chercheurs les ont considérés comme plutôt unitaires que séparatifs. Les valeurs moyennes pondérées par les volumes sont indiquées dans le tableau 3.36.

Tableau 3.36 Concentration moyenne du plomb (mg/l) dans les eaux brutes de réseaux unitaires en temps de pluie (Philippe et Ranchet, 1986).

| Bassin | Dates | mesures | Conc. moy. |
|-------------------|--------------------|---------|------------|
| Canal Chesnay | 16.3.81 à 18.12.81 | 22 | 0,15 |
| Mantes-la-Ville | 10.7.78 à 9.7.79 | 25 | 0,44 |
| Col. des Coteaux | 18.7.79 à 15.10.80 | 15 | 0,26 |
| rue St-Baudile | 16.3.81 à 18.12.81 | 27 | 0,36 |
| rue des Grammonts | 16.3.81 à 18.12.81 | 27 | 0,16 |

Les concentrations en plomb que nous avons ainsi évaluées dans l'eau brute d'entrée sont plus élevées que les valeurs du tableau 3.36. Cette augmentation est probablement due à l'intensité exceptionnelle de la pluie.

Comme pour les autres échantillons provenant de collecteur ou bassin pluvieux, nous avons voulu savoir s'il existe une corrélation entre le fer total particulaire et le plomb, zinc, cadmium et cuivre (Figure 3.37). Nous observons que le graphique reliant le plomb avec le fer est différent de celui déterminé à Béquigneaux (Figure 3.25) qui n'indiquait aucune corrélation significative. Les graphiques des quatre métaux (zinc, cuivre, plomb et cadmium) se ressemblent: ils ont tous des pentes voisines. Les quatre métaux ont sans doute la même origine, ou ils sont transportés de la même façon. En effet, si nous examinons les pollutogrammes des quatre métaux (**Annexe L**) nous observons qu'ils suivent la même tendance, surtout celui du plomb et du cuivre. Nous remarquerons que les métaux ne suivent pas toujours les variations de la matière en suspension: ainsi à 18h30 a lieu le premier apport dans le bassin de la Molette et on note une corrélation entre l'augmentation des MES et les concentrations en métaux, par contre cette corrélation n'existe pas pour le deuxième pic des MES qui correspond à la crue de 19h50, plus importante que la première. Nous avons calculé les équations de corrélation entre les métaux et les matières volatiles. Comme dans le cas de Béquigneaux nous avons trouvé des corrélations négatives et de coefficients de corrélation négligeables.

3.4.9 Degré de pollution des solides

Le tableau 3.37 montre les indices de pollution moyens calculés pour les sédiments prélevés à l'entrée et pour les sédiments décantés au fond du bassin. Nous avons pris comme concentrations de référence celles proposées par l'AFBSN, à savoir 30 mg/kg m.s. pour le plomb et 100 mg/kg m.s. pour le zinc.

Tableau 3.37 *Indices de pollution des solides à la Molette lors de la pluie du 7 Août 1989 (voir le texte pour les concentrations de référence utilisées).*

| | Pb | Zn |
|--------|------|------|
| Entrée | 31,5 | 20,3 |
| Bassin | 27,9 | 15,4 |

Selon ces indices de pollution, les solides à l'entrée et les solides décantés sont considérés comme exceptionnellement contaminés. Les indices de pollution en plomb sont plus élevés que ceux trouvés à Béquigneaux, par contre les indices pour le zinc sont plus bas.

En ce qui concerne la valorisation des solides de la Molette, la teneur en plomb dans tous les échantillons étudiés dépasse la valeur maximale admissible pour une utilisation agricole en France, au Canada et pour l'EPA. La concentration en zinc dépasse seulement les limites imposées au Canada (1000 mg/kg m.s.). La teneur en cadmium des échantillons dépasse seulement les limites imposées par l'EPA (8 mg/kg m.s.). En général les sédiments recueillis dans le bassin de Béquigneaux ont été plus pollués que ceux de la Molette.

3.4.10 Spéciation des métaux dissous

Nous avons effectué la spéciation de métaux dissous en utilisant le protocole simplifié qui permet de distinguer, à l'aide de résine Chelex-100, la fraction biodisponible et la fraction stable. Nous avons déterminé le profil de spéciation du plomb, zinc et cadmium dans les trois échantillons d'eau brute prélevés à l'entrée et les quatre échantillons prélevés à la sortie. Les résultats de la spéciation des métaux dissous se trouvent dans l'**annexe N** (Spéciation des Métaux Dissous) sous la forme d'un tableau et d'un graphique. Le tableau 3.38 montre les résultats moyens (non pondérés avec le volume) de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans les échantillons moyens prélevés à l'entrée et à la sortie du bassin. La figure 3.38 montre ces résultats sous forme graphique.

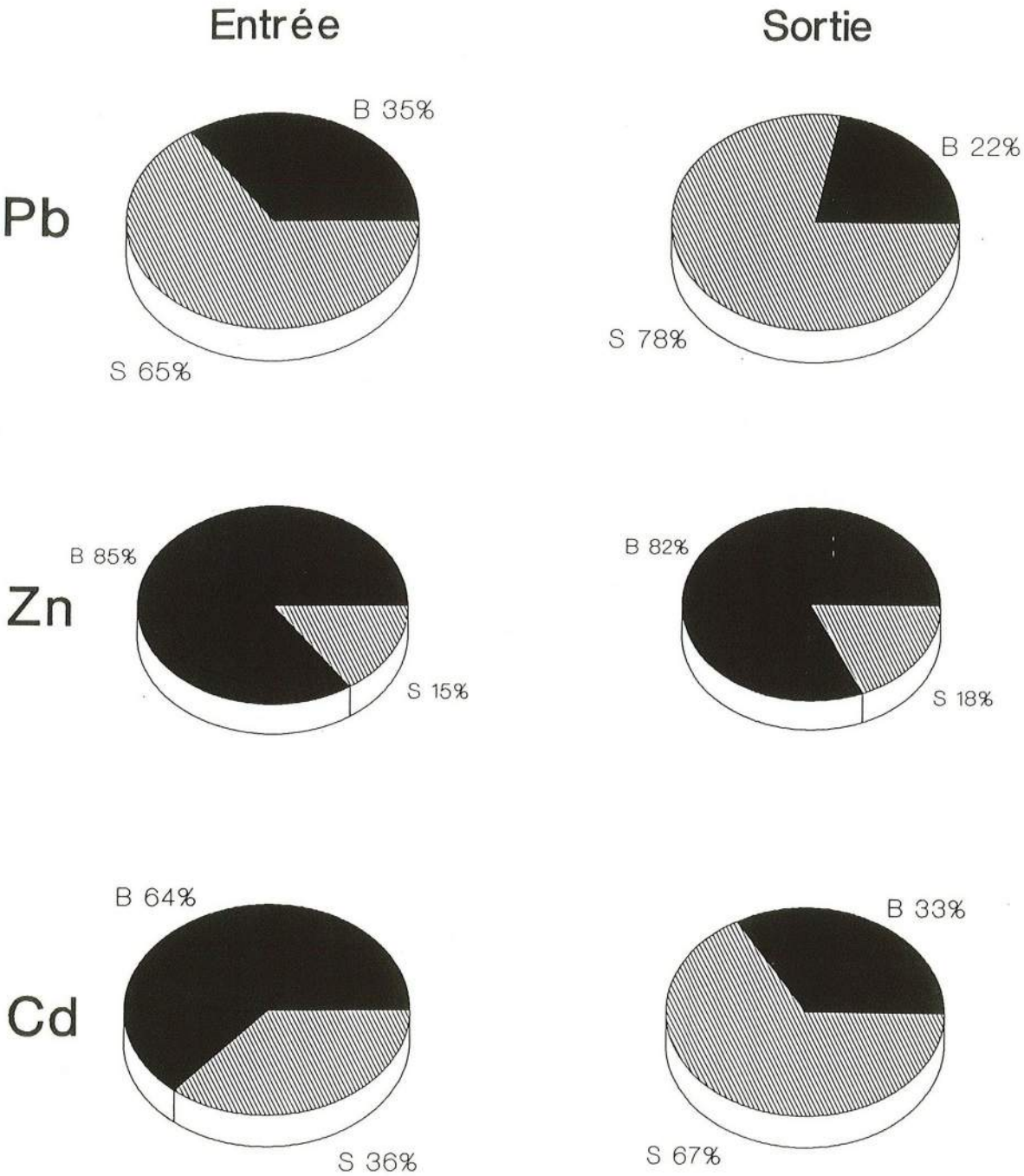
Tableau 3.38 *Spéciation des métaux dissous (ppb) en entrée et sortie du bassin de la Molette; valeurs moyennes des 3 échantillons d'entrée et des 4 de sortie.*

| | Entrée | | | Sortie | | |
|---------------|--------|------|------|--------|------|------|
| Fractions: | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd |
| biodisponible | 2,1 | 23,4 | 0,23 | 1,1 | 34,6 | 0,05 |
| stable | 3,9 | 4,2 | 0,13 | 4,4 | 7,8 | 0,10 |

3.4.10.1 Le plomb dissous

Ce métal se trouve à l'entrée et à la sortie du bassin principalement dans la fraction soluble stable. Le pourcentage moyen du plomb dans cette fraction à l'entrée est de 65 % et de 78 % à la sortie; cependant si nous considérons les résultats individuels des échantillons de l'entrée, nous observons que la fraction stable augmente à mesure qu'avance la crue. Le plomb forme des complexes très stables avec la matière organique. Les pollutogrammes de la DCO et la DBO₅ (voir les pollutogrammes dans l'**annexe L**) indiquent une augmentation de teneur en matière organique pendant la crue, et on peut admettre une augmentation de la formation des complexes avec les colloïdes organiques mais aussi inorganiques (spécialement avec les colloïdes de oxy-hydroxydes de fer).

Figure 3.38 Spéciation des métaux dissous des échantillons d'entrée et sortie du bassin de la Molette prélevés au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989.



B: Frac. retenue par la résine ou Frac. Biodisponible
S: Frac. Stable

A la sortie du bassin nous observons une augmentation de la fraction stable de ce métal dans l'échantillon moyen, mais dans les échantillons individuels nous observons une tendance du plomb à augmenter dans cette fraction de façon absolue et relative. En effet nous observons que dans le dernier. Soit le plomb a tendance à ce complexer pendant son séjour dans le bassin soit il est remobilisé à partir du sédiment sous forme de complexes colloïdaux.

Par rapport au résultats de spéciation du plomb dissous obtenue à Béquigneaux nous avons à peu près la même distribution.

En conclusion à la Molette le plomb dissous se trouve principalement dans la fraction stable à l'entrée comme à la sortie du bassin, ce qui signifie que la plus grande partie du plomb rejeté n'est pas biodisponible.

3.4.10.2 Le zinc dissous

A l'entrée et à la sortie du bassin, le zinc se trouve principalement dans la fraction biodisponible (80 %). Si nous analysons les résultats des échantillons individuels nous nous apercevons que le zinc conserve, pendant tout son parcours dans le site, la même distribution.

Le profil de spéciation du zinc à la Molette ressemble beaucoup au profil trouvé à Béquigneaux, et comme nous l'avons dit lors de la discussion des résultats de Béquigneaux, il nous semble que le zinc dissous se trouve toujours dans la fraction biodisponible.

3.4.10.3 Le cadmium dissous

Le cadmium à l'entrée du bassin de la Molette se trouve principalement dans la fraction biodisponible (64 %). Le comportement du cadmium est différent de celui du zinc: nous observons dans les échantillons individuels de l'entrée que le cadmium a une tendance à augmenter dans la fraction biodisponible, il passe de 50 % dans le premier échantillon à 75 % dans le dernier. Nous observons à la sortie du bassin une augmentation du cadmium dans la fraction stable. En effet, alors que la fraction stable des premiers échantillons prélevés à la sortie en contient 50 %, dans celle des derniers on en trouve 100 %.

L'analyse nous permet de mettre en évidence une grande quantité de cadmium biodisponible, mais moins importante que celle déterminée sur le site de Béquigneaux (33% à la Molette, 80% à Béquigneaux). Mais sur ce dernier site nous avons beaucoup de cadmium dissous et particulaire.

En conclusion, la biodisponibilité des métaux à l'entrée et à la sortie du bassin de la Molette permet de les classer de la façon suivante:

Zinc (80 %) > Cadmium (64 % à l'entrée et 33 % à la sortie) > Plomb (35 % à l'entrée et 22 % à la sortie).

3.4.11 Spéciation des métaux particuliers

Nous avons effectué la spéciation du plomb, du zinc, du cadmium, du fer et du manganèse:

- * à l'entrée du bassin (E1),
- * dans les solides récupérés au fond du bassin après la vidange (échantillons M1, M5, M7, et M9)
- * dans un échantillon de solide prélevé à la sortie.

Les résultats se trouvent indiqués dans l'**annexe O** (Spéciation des Métaux

Particulaires) sous forme de tableaux et de graphiques. Le tableau 3.39 présente les résultats obtenus dans l'échantillon d'entrée, la moyenne des échantillons du bassin et l'échantillon de la sortie; les figures 3.39, 3.40, 3.41 et 3.42 présentent ces résultats sous forme de graphiques en indiquant les proportions des métaux dans les 5 phases géochimiques.

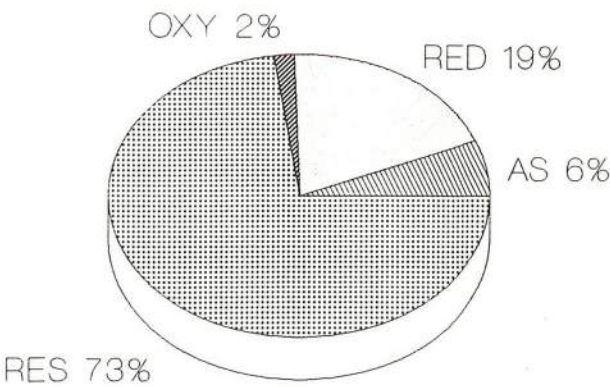
Tableau 3.39 Répartition moyenne des métaux particuliers dans le bassin de la Molette en utilisant le protocole schématisé sur la figure 1.2 (mg/kg m.s.).

| | ENTREE | BASSIN | SORTIE |
|------------------------|--------|--------|--------|
| Plomb | | | |
| Echangeable | 1,5 | 3,2 | 3,1 |
| Acido-Soluble | 65,6 | 31,8 | 13,3 |
| Réductible | 199 | 161 | 331 |
| Oxydable | 17,7 | 15,9 | 23,0 |
| Résiduelle | 753 | 556 | 578 |
| Zinc | | | |
| Echangeable | 5,0 | 9,5 | 9,9 |
| Acido-Soluble | 186 | 166 | 56,8 |
| Réductible | 1464 | 950 | 1274 |
| Oxydable | 211 | 127 | 230 |
| Résiduelle | 174 | 142 | 166 |
| Cadmium | | | |
| Echangeable | 0,07 | 0,10 | 0,15 |
| Acido-Soluble | 0,09 | 0,08 | 0,04 |
| Réductible | 8,73 | 5,56 | 8,97 |
| Oxydable | 0,98 | 0,44 | 0,66 |
| Résiduelle | 1,00 | 0,77 | 0,67 |
| Cuivre | | | |
| Echangeable | 0,3 | 1,5 | 1,4 |
| Acido-Soluble | 1,0 | 1,7 | 0,6 |
| Réductible | 8,9 | 7,0 | 8,9 |
| Oxydable | 363 | 267 | 312 |
| Résiduelle | 70,7 | 51,4 | 62,8 |
| Fer[*] | | | |
| Echangeable | 0,03 | 0,02 | 0,08 |
| Acido-Soluble | 1,94 | 0,12 | 2,30 |
| Réductible | 4,31 | 2,26 | 3,78 |
| Oxydable | 0,33 | 0,35 | 0,29 |
| Résiduelle | 16,2 | 14,2 | 13,5 |
| Manganèse | | | |
| Echangeable | 29,7 | 32,8 | 45,5 |
| Acido-Soluble | 62,2 | 80,3 | 90,2 |
| Réductible | 102 | 106 | 103 |
| Oxydable | 20,6 | 19,4 | 18,8 |
| Résiduelle | 92,1 | 75,7 | 78,6 |

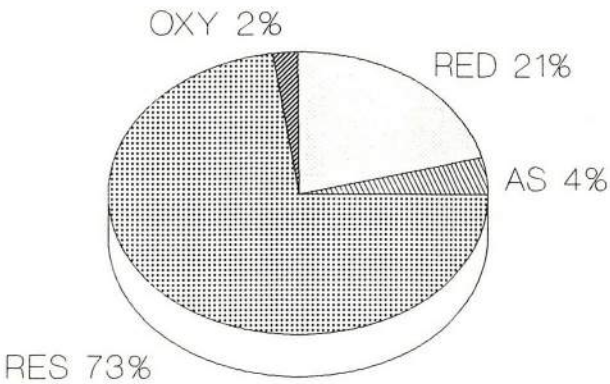
* exprimés en g/kg m.s.

Figure 3.39 Répartition moyenne du plomb particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

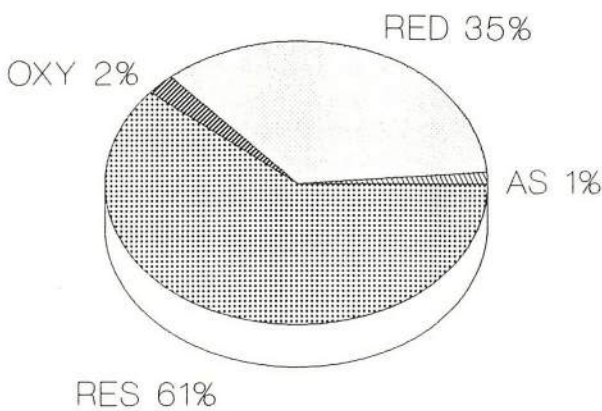
ENTREE



BASSIN

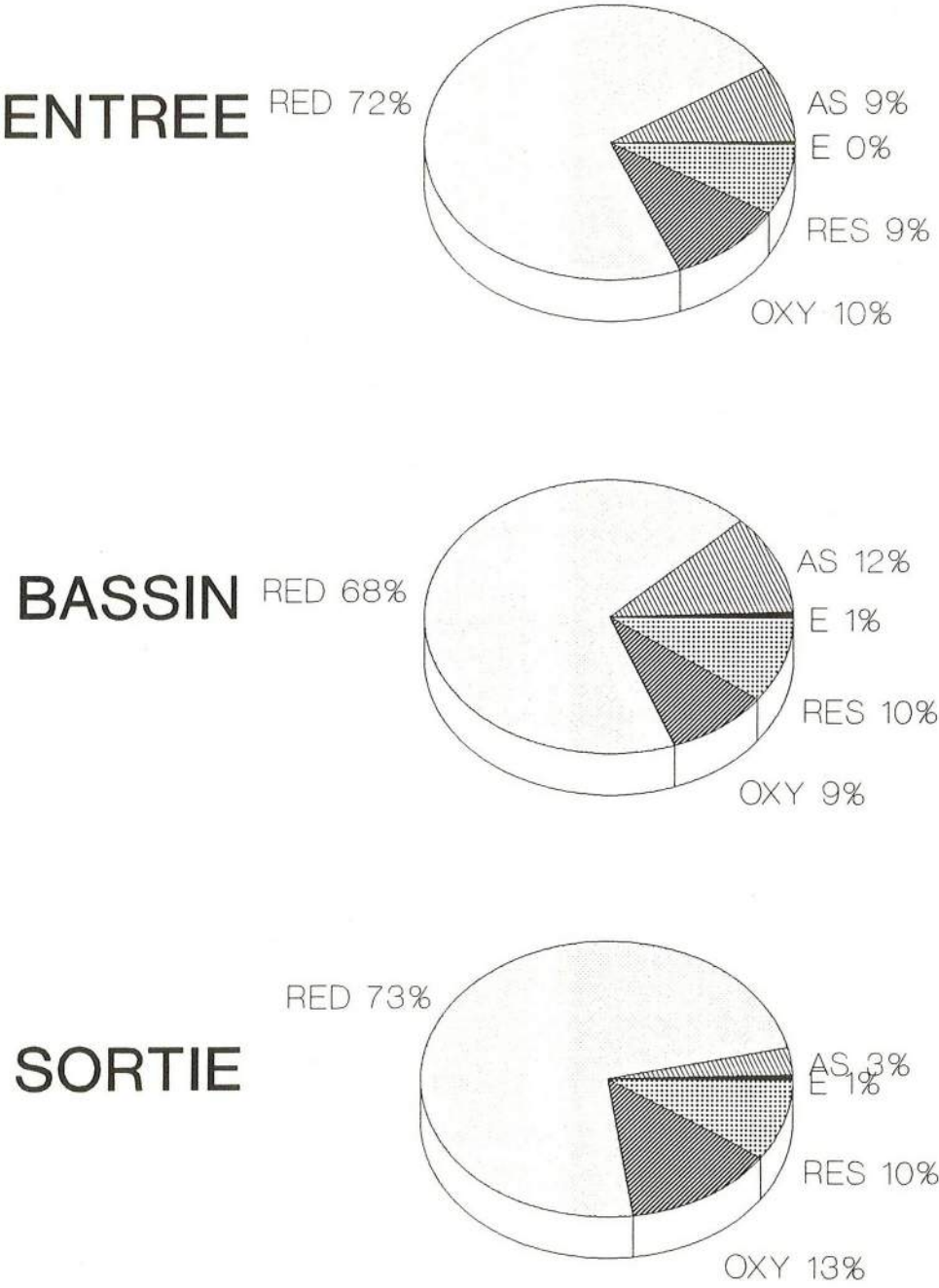


SORTIE



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED:Frac. Réductible OXY:Frac. Oxydable RES:Frac. Résiduelle

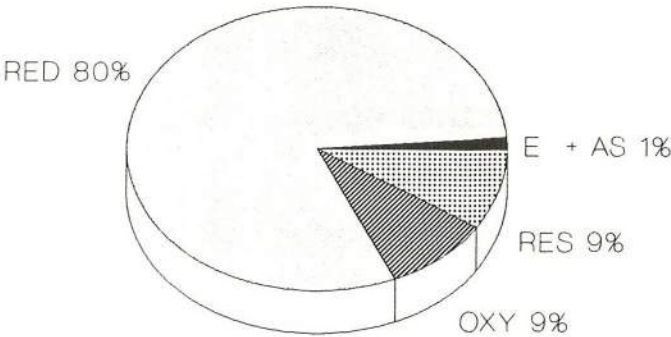
Figure 3.40 Répartition moyenne du zinc particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.



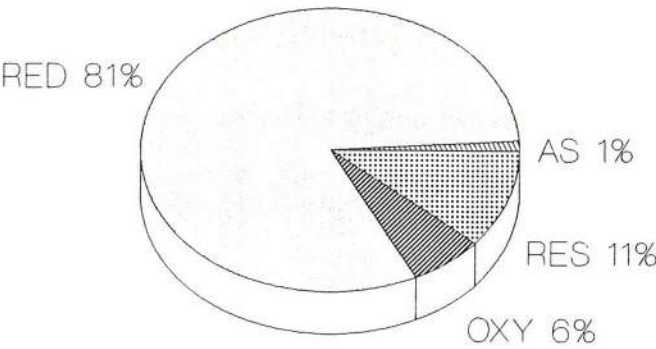
E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

Figure 3.41 Répartition moyenne du cadmium particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.

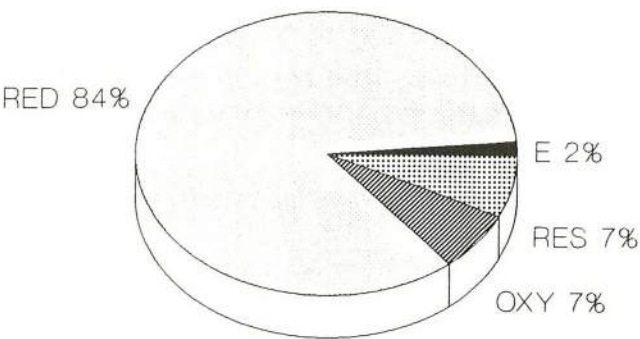
ENTREE



BASSIN

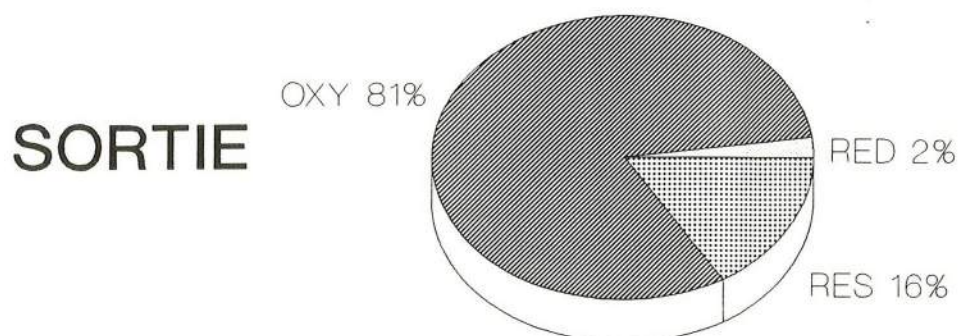
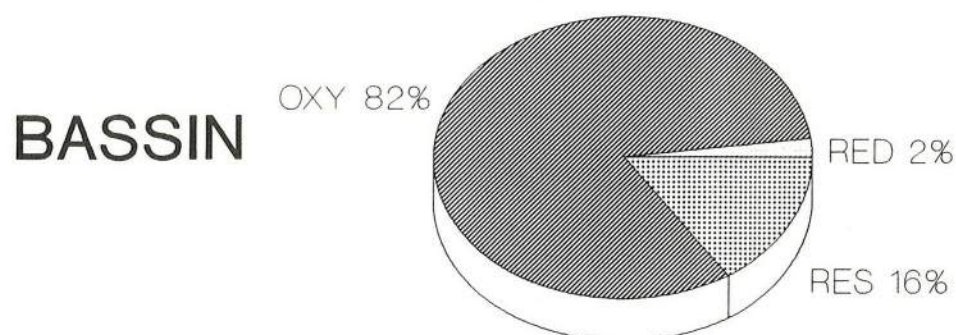
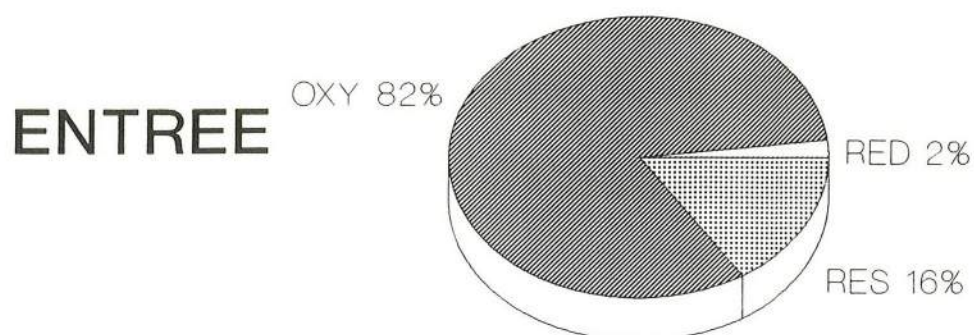


SORTIE



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED:Frac. Réductible OXY:Frac. Oxydable RES:Frac. Résiduelle

Figure 3.42 Répartition moyenne du cuivre particulaire à la Molette en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2.



E: Frac. Echangeable AS: Frac. Acido-Soluble
RED: Frac. Réductible OXY: Frac. Oxydable RES: Frac. Résiduelle

3.4.11.1 Le plomb particulaire

Le plomb particulaire se trouve principalement dans la fraction résiduelle (Figure 3.39). L'échantillon de l'entrée et l'échantillon moyen du fond du bassin possèdent à peu près la même distribution. Mais, si nous comparons entre eux les échantillons du fond du bassin, nous constatons que la proportion de plomb dans la fraction résiduelle passe de 54 % dans l'échantillon M1 à 87,7 % dans l'échantillon M9; parallèlement on observe une diminution du plomb dans la fraction réductible où il passe de 34 % en M1 à 6 % en M9. L'échantillon de la sortie présente moins de plomb dans la fraction résiduelle (61 %) et une fraction réductible plus importante (35 %).

Il est intéressant de comparer le comportement du plomb dans les bassins de la Molette et de Béquigneaux. Pour les deux bassins la fraction résiduelle du plomb:

- * dans l'échantillon d'entrée et dans la moyenne de ceux du bassin est la plus importante avec environ 73 % des métaux
- * dans l'échantillon prélevé à la sortie en contient un peu moins (environ 60 %).

Nous observons par contre aussi une augmentation dans la fraction réductible de l'échantillon de la sortie. En ce qui concerne la fraction acido-soluble, à Béquigneaux, nous avons environ 15 % du plomb dans cette fraction, par contre à la Molette nous en avons à peine 5 %. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à la Molette nous avons plus de MES qu'à Béquigneaux (la charge de MES à l'entrée du bassin de la Molette est de 25 t contre seulement 5 t à Béquigneaux), donc à La Molette nous avons eu plus de sites de fixation qu'à Béquigneaux.

Gutekunst (1989) en étudiant les solides collectés dans les canalisations d'un réseau des eaux usées, a relevé principalement 60 % environ de Pb dans la fraction résiduelle. Ceci nous amène à penser qu'une partie du plomb particulaire à la Molette provient du dépôt dans les collecteurs qui alimentent le bassin. Le fort débit chasse des quantités importantes de solides qui se sont mélangées avec les solides transportés par la pluie et que nous avons recueillis dans le bassin.

En conclusion, pour les pluies étudiées il n'existe pas de grande différence dans la spéciation du plomb dans les solides transportés entre un réseau séparatif (Béquigneaux) et un réseau unitaire (la Molette). Le plomb se trouve principalement dans la fraction résiduelle.

En conclusion, la distribution du plomb dans les géofractions suit l'ordre suivant:

fraction résiduelle >> réductible > acido-soluble > oxydable.

3.4.11.2 Le zinc particulaire

Le zinc particulaire se trouve principalement dans la fraction réductible de tous les échantillons (Figure 3.40). Dans les échantillons du bassin il n'y a pas beaucoup de différence avec les échantillons de l'entrée et de la sortie, sauf pour l'échantillon M9 où nous avons moins de zinc dans la fraction réductible (environ 53 % contre environ 70 % dans les autres échantillons) et davantage dans les fractions résiduelle et acido-soluble.

Par rapport à la spéciation chimique du zinc déterminée à Béquigneaux, nous avons à la Molette plus de zinc dans la fraction réductible (environ 70 %) contre environ 50 % à Béquigneaux, avec une diminution sensible de la fraction acido-soluble (10 % à la Molette contre environ 30 % à Béquigneaux). Le zinc est plus fortement lié aux solides à la Molette qu'à Béquigneaux. L'augmentation de la quantité des solides pendant la crue exceptionnelle de la Molette est peut être à l'origine de cette différence.

Gutekunst (1989) a trouvé dans les dépôts des canalisations des eaux usées environ 70 % du zinc dans la fraction réductible, 10 % dans la fraction acido-soluble, 15 % dans la fraction oxydable et environ 5 % dans la fraction résiduelle. Ces résultats sont très proches des nôtres.

En conclusion, la spéciation du zinc particulaire dans les solides de la Molette est la suivante:

fraction réductible > oxydable > acido-soluble > résiduelle

3.4.11.3 Le cadmium particulaire

Le profil de spéciation du cadmium dans les échantillons d'entrée, de sortie et dans les échantillons du bassin est sensiblement le même (Figure 3.41). Le cadmium se trouve à environ 80 % dans la fraction réductible, à environ 7 % dans la fraction oxydable et à environ 10 % dans la fraction résiduelle et la proportion du cadmium est négligeable dans la fraction acido-soluble.

Par rapport au profil de spéciation du cadmium trouvé à Béquigneaux nous avons observé plus de cadmium dans la fraction réductible à la Molette (83 %) qu'à Béquigneaux (56 %), avec une diminution de sa présence dans la fraction acido-soluble (de 30 à 1 %). La fraction oxydable et la fraction résiduelle du cadmium dans les deux sites ont les mêmes proportions en cadmium.

En général la géorépartition du cadmium dans les solides de la Molette, suit l'ordre suivant:

fraction réductible > résiduelle > oxydable

3.4.11.4 Le cuivre particulaire

Le cuivre se présente principalement dans la fraction oxydable (environ 81 %) dans tous les échantillons de solides de la Molette (entrée, sortie, bassin): il n'y a pas de différence entre les profils de spéciation du cuivre à l'entrée, à la sortie et dans l'échantillon moyen du bassin (Figure 3.42).

Gutekunst (1989) a trouvé 80 % du cuivre dans la fraction oxydable, et 15 % dans la fraction réductible et environ 5 % dans la fraction résiduelle: ceci est voisin des distributions observées à la Molette.

En conclusion, le profil de spéciation du cuivre à la Molette suit l'ordre suivant:

Fraction oxydable > résiduelle > > réductible

3.4.11.5 Le fer particulaire

Le fer se trouve principalement dans la fraction résiduelle, dans les fractions réductible et acido-soluble (Tableau 3.39). Nous observons de petites différences entre les échantillons. L'échantillon prélevé à l'entrée a 71 % du fer dans la fraction résiduelle contre 84 % du fer dans cette même fraction dans l'échantillon moyen du bassin, avec la diminution principalement de la fraction acido-soluble qui passe de 8 % à 1 %. L'échantillon prélevé à la sortie présente un peu moins de fer résiduel (68 %) et plus de fer acido-soluble (12 %); la proportion du fer dans la fraction réductible est la même que celle dans l'échantillon prélevé à l'entrée (19 %).

Par rapport au profil de spéciation du fer à Béquigneaux, nous avons dans l'échantillon prélevé à l'entrée du bassin de la Molette environ la même proportion de fer dans la fraction résiduelle qu'à Béquigneaux, mais à la Molette nous avons plus de fer dans la fraction acido-soluble que dans l'échantillon prélevé à l'entrée du bassin de Béquigneaux. Les échantillons du bassin de la Molette présentent plus de fer résiduel (84 %) que dans les solides du bassin de Béquigneaux (74 %), et moins de fer réductible (13 % à la Molette et 22 % à Béquigneaux). En ce qui concerne les échantillons de sortie des deux bassins, nous avons moins de fer résiduel à la Molette (68 %) qu'à Béquigneaux (76 %), et la proportion du fer acido-soluble est plus importante à la Molette (12 %) qu'à Béquigneaux (moins de 2 %).

En conclusion, la spéciation du fer particulaire à la Molette présente le profil suivante :

Fraction résiduelle >> réductible > acido-soluble > oxydable

3.4.11.6 Le manganèse particulaire

Le manganèse se trouve distribué dans toutes les fractions et il n'y a pas de grandes différences entre les échantillons de l'entrée, et de la sortie du bassin (Tableau 3.39). Le manganèse se trouve principalement dans la fraction réductible (environ 33 %), dans la fraction acido-soluble (environ 24 %), dans la fraction résiduelle (environ 26 %). Le profil de spéciation du manganèse dans le bassin de Béquigneaux est semblable à celui de la Molette.

3.4.12 Mobilité des métaux particuliers à la Molette

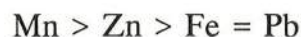
Nous avons déterminé la mobilité potentielle des métaux associés aux solides véhiculés par la pluie étudiée à la Molette, au cours de variations des conditions physico-chimiques suivantes:

3.4.12.1 L'apport d'ions compétitifs

L'apport d'ions compétitifs comme le calcium, magnésium, potassium ou sodium, peut déplacer les métaux toxiques extraits dans la fraction échangeable. Le seul métal qui puisse être affecté est le manganèse. Pour les autres métaux, vu que la fraction échangeable est négligeable, l'effet de l'apport des ions compétitifs n'aura aucun impact.

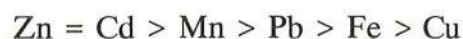
3.4.12.2 La diminution du pH

La diminution du pH peut libérer, principalement, les métaux de la fraction échangeable et de la fraction acido-soluble. L'effet de la diminution du pH aura un effet principalement sur le manganèse, et un effet plus léger sur le zinc, le plomb et le fer.



3.4.12.3 La diminution du potentiel redox, Eh

Comme nous l'avons déjà expliqué dans la sous-section 3.3.11 la diminution du potentiel redox est accompagnée, généralement, par la diminution du pH. La diminution du Eh permet la libération de la fraction échangeable, de la fraction acido-soluble et de la fraction réductible. L'effet de la diminution du potentiel redox sera le suivante :



3.4.12.4 La destruction de la matière organique

La destruction de la matière organique et des sulfures, n'a pas besoin d'une diminution du pH, surtout quand cette dégradation est faite par voie biologique. Les métaux les plus affectés par la dégradation de la matière organique sont :



En général nous pouvons considérer que les métaux les plus facilement relargables sont les métaux liés aux fractions échangeable et acido-soluble. Nous pouvons admettre que les métaux relargables sont contenus dans les fractions non résiduelles. Le tableau 3.40 présente une estimation quantitative de la proportion de métaux relargables par la diminution du pH et la proportion totale de métaux potentiellement relargables.

Tableau 3.40 Mobilisation potentielle moyenne des métaux par diminution du pH et relargage potentiel total par des solides transportées au déposés dans le bassin de la Molette (%).

| Métal | Diminution du pH | Total |
|-----------|------------------|-------|
| Plomb | 4 | 27 |
| Zinc | 9 | 90 |
| Cadmium | 1 | 90 |
| Cuivre | 0 | 84 |
| fer | 10 | 26 |
| Manganèse | 33 | 70 |

La diminution du pH, jusqu'à un pH de 5, aura un effet très léger sur le relargage des métaux particuliers. A un pH plus acide nous aurons pu observer des relargages plus importants. En général les métaux dans les solides du bassin de la Molette sont moins mobiles que les solides du bassin de Béquigneaux.

3.4.13 Spéciation des métaux particuliers et biodisponibilité

Comme pour les solides de Béquigneaux nous avons calculé les coefficients d'adsorption des métaux contenus dans les solides décantés et des solides prélevés à la sortie du bassin de la Molette. Le tableau 3.41 présente les valeurs du coefficient d'adsorption de la fraction oxydable, coefficient qui est le rapport de la fraction oxydable de chaque métal sur la fraction réductible du fer dans le même échantillon (coefficient 1). Le coefficient 2 est défini comme le rapport de la somme des fractions échangeable, acido-soluble et résiduelle du métal sur les mêmes fractions du fer dans le même échantillon.

Tableau 3.41 Coefficients d'adsorption particulière $[MS]_i/[Fe\text{ réductible}]_i$ des échantillons prélevés à la Molette.

| coefficients | fraction oxydable: 1 | fractions échang., ac-sol. et réd.: 2 |
|----------------|----------------------|---------------------------------------|
| Entrée | 10^{-3} | 10^{-3} |
| Pb | 4 | 62 |
| Zn | 49 | 384 |
| Cu | 84 | 2 |
| Bassin | | |
| Pb | 7 | 87 |
| Zn | 56 | 498 |
| Cu | 118 | 5 |
| Sortie | | |
| Pb | 6 | 92 |
| Zn | 61 | 355 |
| Cu | 83 | 3 |
| Tessier (1984) | | |
| Pb | 4 | 16 |
| Zn | 6 | 48 |
| Cu | 11 | 10 |

Nous observons en général que les trois métaux présentent des coefficients plus importantes que ceux calculés par Tessier. Le zinc est le métal qui possède les coefficients d'adsorption (1 et 2). Les coefficients 2 du plomb sont plus importantes que les coefficients 1, contrairement le cuivre possède des coefficients 1 plus importantes que les coefficients 2..

Les solides de la sortie du bassin présentent des coefficients du même ordre de grandeur que les solides extraits du bassin.

Si l'on prend en référence le coefficient de bioaccumulation des métaux contenus dans les solides du site de Bequigneaux, nous pouvons admettre que le plomb est plus bioaccumulable sur le site de la Molette que sur celui de Bequigneaux. Le zinc et le cuivre ont le même degré de bioaccumulation sur les deux sites.

En conclusion, la bioaccumulation des métaux à la Molette augmente de la façon suivante:

$$Zn > > > Pb > > Cu$$

3.4.14 Evaluation des charges de métaux lourds

Le tableau 3.42 présente pour les échantillons de l'entrée et de la sortie du bassin de la Molette: les volumes d'eau, la concentration en matières en suspension et les charges.

Tableau 3.42 Bilan de matières en suspension (MES) dans l'événement pluvial du 7 Août dans le bassin de la Molette.

| | Unités | Entrée | Sortie |
|--------|----------------|--------|--------|
| Volume | m ³ | 42000 | 42000 |
| MES | mg/l | 612 | 73 |
| MES | kg | 25704 | 3066 |

L'efficacité du bassin de la Molette, via à vis de la décantation des MES, est de **88 %**. Au fond du bassin reste 22.600 kg de solides; néanmoins il y a encore 3.000 kg de solides qui sortent du bassin et qui sont rejetés dans le réseau. Ces solides sortants peuvent décanter dans les collecteurs et former des dépôts ou bien se rejeter dans le milieu naturel.

Ces chiffres nous indiquent l'effet bénéfique du bassin de retenue en ce qui concerne la protection des ouvrages d'assainissement (formation des dépôts, remplissage de chambre de dessablement et bacs de décantation) et du milieu récepteur. L'efficacité de rétention des MES mesurée à la Molette est très proche de celle de Béquigneaux (87 %).

Nous avons calculé les charges des métaux dissous à l'entrée et à la sortie à partir des concentrations moyennes des métaux dissous sans toutefois pouvoir pondérer ces charges par les volumes. Le tableau 3.43 montre les concentrations des métaux dissous : dans les trois échantillons prélevés à l'entrée, les quatre échantillons prélevés à la sortie. Dans ce tableau nous indiquons également les charges calculées pour le plomb, le zinc et le cadmium dissous calculés en utilisant le volume d'eau recueilli présenté dans le tableau 3.42.

Tableau 3.43 Bilan des métaux totaux dissous au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989 dans le bassin de la Molette.

| Concentration de métaux dissous ($\mu\text{g/l}$) | | | |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Echantillon | Pb | Zn | Cd |
| Entrée | | | |
| E1 | 5,5 | 27 | 0,40 |
| E2 | 8,2 | 29 | 0,30 |
| E3 | 4,5 | 27 | 0,40 |
| Emoyenne | 6,07 | 27,67 | 0,37 |
| Sortie | | | |
| S1 | 5,0 | 39 | 0,20 |
| S2 | 5,0 | 54 | 0,20 |
| S3 | 5,5 | 32 | 0,1 |
| S4 | 6,5 | 45 | 0,1 |
| Smoyenne | 5,5 | 42,5 | 0,15 |
| Charges des métaux dissous (kg) | | | |
| Entrée (E) | 0,255 | 1,16 | 0,015 |
| Sortie (S) | 0,231 | 1,78 | 0,006 |

Nous observons dans ce tableau 3.43 que :

- * la charge du plomb dissous à l'entrée et à la sortie ne change pas beaucoup, ce qui signifie qu'il n'y a pas de relargage de plomb pendant la vidange;
- * la charge du zinc à la sortie est d'environ 50 % plus élevée que la charge à l'entrée, ce qui montre l'importance du relargage de ce métal pendant la vidange; nous avons déjà constaté ce phénomène dans le cas de la vidange du bassin de Béquigneaux;
- * la charge du cadmium dissous à la sortie est notamment plus basse que celle de l'entrée; il y a eu un abattement de la charge du cadmium dissous d'environ 50 %. A l'opposé, nous avons observé un relargage très important du cadmium au bassin de Béquigneaux, les fortes concentrations du cadmium particulaire dans ce bassin sont probablement à l'origine de ce phénomène.

Nous constatons que les charges du plomb et du zinc dissous sont plus grandes à la Molette qu'à Béquigneaux, par contre pour le cadmium elles sont plus basses surtout à la sortie.

Le tableau 3.44 présente le bilan des charges de métaux particuliers. Pour calculer les charges des métaux à la sortie, nous avons considéré la concentration des métaux particuliers comme l'addition des concentrations des fractions lors de la spéciation de chaque métal.

Tableau 3.44 Bilan des métaux particuliers au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989 dans le bassin de la Molette.

| Concentration particulières (mg/kg m.s.) | | | | Charges particulières (kg) | | |
|------------------------------------------|-----|------|------|----------------------------|------|------|
| Echantillon | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd |
| Entrée | 946 | 2032 | 13,7 | 24,3 | 52,2 | 0,35 |
| Sortie | 948 | 1737 | 9,5 | 2,9 | 5,3 | 0,03 |

Les charges du plomb et du zinc particulaire à la Molette sont plus importantes que celles mesurées à Béquigneaux, par contre les charges de cadmium particulaire sont

environ dix fois plus élevées à Béquigneaux qu'à la Molette.

Le tableau 3.45 présente les charges totales du plomb, du zinc et du cadmium et l'efficacité d'épuration du bassin de la Molette.

Tableau 3.45 Charges totales de métaux (kg) et efficacité d'épuration (%) au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989. dans le bassin de la Molette.

| Métal | Entrée | Sortie | Epuration | Rendement |
|-------|--------|--------|-----------|-----------|
| Pb | 24,6 | 3,11 | 21,4 | 87 |
| Zn | 53,4 | 7,10 | 46,3 | 87 |
| Cd | 0,4 | 0,04 | 0,3 | 90 |

Comme dans le cas du bassin de Béquigneaux nous avons vérifié l'évaluation de ces charges en calculant les charges déposées dans le bassin de la Molette. Le tableau 3.46 présente les charges calculées à partir de la quantité des solides déposés et les concentrations moyennes, maximales et minimales des solides décantés. Nous observons dans ce tableau 3.46 que les écarts entre les charges calculées à partir de la concentration moyenne dans les dépôts et les charges indiqués dans le tableau 3.45 sont plus petites pour le plomb et le cadmium et du même ordre de grandeur pour le zinc. A la Molette, la distribution du plomb et du cadmium particulière entre les solides déposés est probablement plus homogène. Nous constatons que les écarts entre les charges indiquées dans le tableau 3.45 et les charges calculées à partir de la concentration maximale des métaux particuliers dans les solides décantés sont beaucoup moins importantes que ceux calculés à Béquigneaux (Tableau 3.31).

Tableau 3.46 Concentrations et charges des métaux particuliers en suposant que 22.600 kg de MES ont décantés et déposés au fond du bassin dans la Molette au cours de l'événement pluvial du 7 Août 1989.

| Métal | Concentration (mg/kg m.s.) | | | Charges déposées (kg) | | | Ecart(%) | | |
|-------|----------------------------|------|------|-----------------------|------|------|----------|------|------|
| | max. | min. | moy. | max. | min. | moy. | max. | min. | moy. |
| Pb | 1029 | 702 | 839 | 23,3 | 15,9 | 18,9 | 26 | 8,7 | 11,3 |
| Zn | 2053 | 1242 | 1538 | 46,5 | 28,1 | 34,8 | 39 | 0,5 | 24,7 |
| Cd | 13 | 9 | 11 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 40 | 0,9 | 23,6 |

En général, pour le zinc et le cadmium l'efficacité d'épuration du bassin de la Molette est du même ordre de grandeur que celle du bassin de Béquigneaux, par contre pour le plomb, nous avons obtenu à la Molette une meilleure efficacité (87 % au lieu de 73 % à Béquigneaux).

Bien que nous ayons obtenu des efficacités d'épurations acceptables, il reste encore à la sortie du bassin 3 kg de plomb, 7 kg de zinc et 36 g de cadmium. Le zinc et le cadmium sont les métaux les plus dangereux pour le milieu récepteur à cause de leurs mobilité. Les propositions de traitement à la sortie du bassin proposées pour le bassin de Béquigneaux sont aussi valables pour le bassin de la Molette.

3.4.15 Conclusions

Les conclusions de la campagne de mesure au bassin de la Molette sont les suivantes:

a - La concentration des métaux dissous dans les eaux du bassin de la Molette sont en dessous des limites maxima établies pour l'eau utilisée dans la fabrication de l'eau potable.

b - En ce qui concerne la teneur des métaux toxiques dans les solides, seul le plomb dépasse les limites admissibles pour une utilisation agricole en France. Par rapport à la campagne de mesures effectuée en 1983, nous avons une teneur en plomb total plus importante et inversement une teneur en zinc total plus faible, malgré l'important débit provoqué par la pluie étudiée de période de retour de 2 ans.

c - Le plomb dissous à l'entrée et à la sortie du bassin se trouve principalement dans la fraction stable, le zinc et le cadmium dissous se trouvent en grande proportion dans la fraction biodisponible. La biodisponibilité des métaux dissous varie de la façon suivante.

Zinc > Cadmium > Plomb

d - Les profils de spéciation des métaux toxiques particuliers à la Molette ont montrés que les principales fractions de ces métaux sont les suivants:

- * *réductible pour le zinc, cadmium et manganèse,*
- * *oxydable pour le cuivre et*
- * *résiduelle pour le plomb et fer*

e - Les métaux particuliers dans les solides de la Molette sont moins mobiles que dans les solides de Béquigneaux

f - Les coefficients d'adsorption (bioaccumulation) des métaux particuliers à la Molette permet de les classer de la façon suivante:

Zn > > > Pb > > Cd = Cu

g - Les coefficients d'adsorption (bioaccumulation) du plomb sont plus importants à la Molette qu'à Béquigneaux, le zinc et le cuivre ont les même coefficients dans les deux sites et le cadmium est plus adsorbé dans les solides de Béquigneaux que dans ceux prélevés sur le site de la Molette.

h - La charge de matières en suspension a été de 24,7 tonnes de solides.

i - Les charges de métaux toxiques ont été :

- * métaux dissous : 0,255 kg de plomb, 1,16 kg de zinc et 0,015 kg de cadmium,
- * métaux particuliers : 24,3 kg de plomb, 52,2 kg de zinc et 0,35 kg de cadmium

j - **L'efficacité d'épuration du bassin de la Molette a été : 88 % pour les matières en suspension, 87 % pour le plomb, 87 % pour le zinc et 90 % pour le cadmium.**

CHAPITRE 4

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES METAUX TOXIQUES DANS LES REJETS PLUVIAUX URBAINS

CHAPITRE 4. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES METAUX TOXIQUES DANS LES REJETS PLUVIAUX URBAINS

Dans ce chapitre nous faisons une synthèse de nos résultats des métaux dissous et particuliers totaux et fractionnés par spéciation. Nous les comparons avec les données de la littérature sur les teneurs relevées en rivière et enfin nous essayons d'expliquer le comportement des métaux dans les eaux pluviales en fonction des caractéristiques structurales des métaux et de la composition des solides.

4.1 Teneurs en métaux totaux dissous

Dans la figure 4.1 nous regroupons les résultats des métaux totaux dissous (Pb, Z, Cd) mesurés dans :

- * le collecteur de la Ferme de Savigny,
- * le collecteur de la Morée,
- * l'entrée et la sortie du bassin de Béquigneaux,
- * l'entrée et la sortie du bassin de la Molette.

Dans ce même graphique nous avons inclus les concentrations maximales dans les eaux de surface autorisées pour la fabrication d'eau potable par les Directives Européennes (Normes Européennes Dir 80/778).

Nous observons que les métaux étudiés ne dépassent généralement pas ces limites, sauf pour le zinc dans les échantillons du collecteur de la Morée et celui de la sortie du bassin de Béquigneaux et pour le cadmium dans les échantillons du Béquigneaux (entrée et surtout sortie) et à la sortie du bassin de la Molette.

4.2 Teneurs en métaux totaux particuliers

Les figures 4.2 à 4.4 présentent les résultats obtenus par mesure des métaux totaux particuliers; nous les comparons à 3 valeurs publiées :

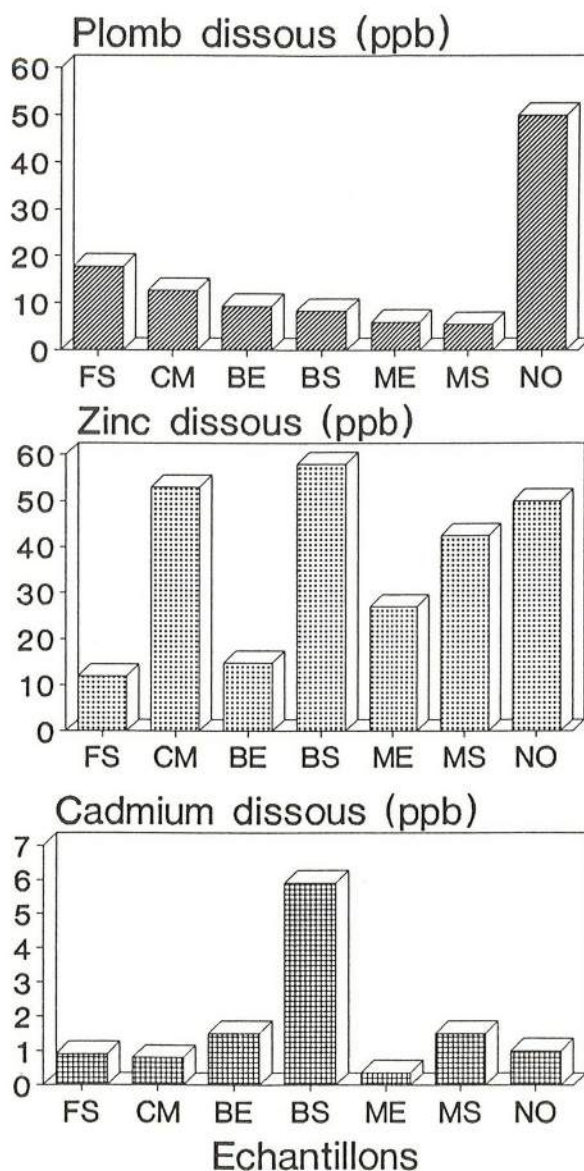
- * les concentrations moyennes du plomb, zinc et cadmium rapportées par Pereira-Ramos (1989) sur 84 mesures effectuées sur la Seine entre 1979 et 1988;
- * les concentrations maximales admissibles dans les boues de station d'épuration pour une utilisation agricole (Norme AFNOR U44-041/1975);
- * les teneurs naturelles des sédiments dans le bassin de la Seine-Normandie rapportées par Pereira-Ramos (1988).

Nous constatons l'importance du trafic routier sur la teneur de plomb dans les solides pluviaux: en effet, les échantillons de la chambre de relevage du boulevard périphérique et du pré-bassin du lac de Créteil sont les plus concentrés, et ces deux sites se caractérisent par l'important trafic routier de leur bassin versant.

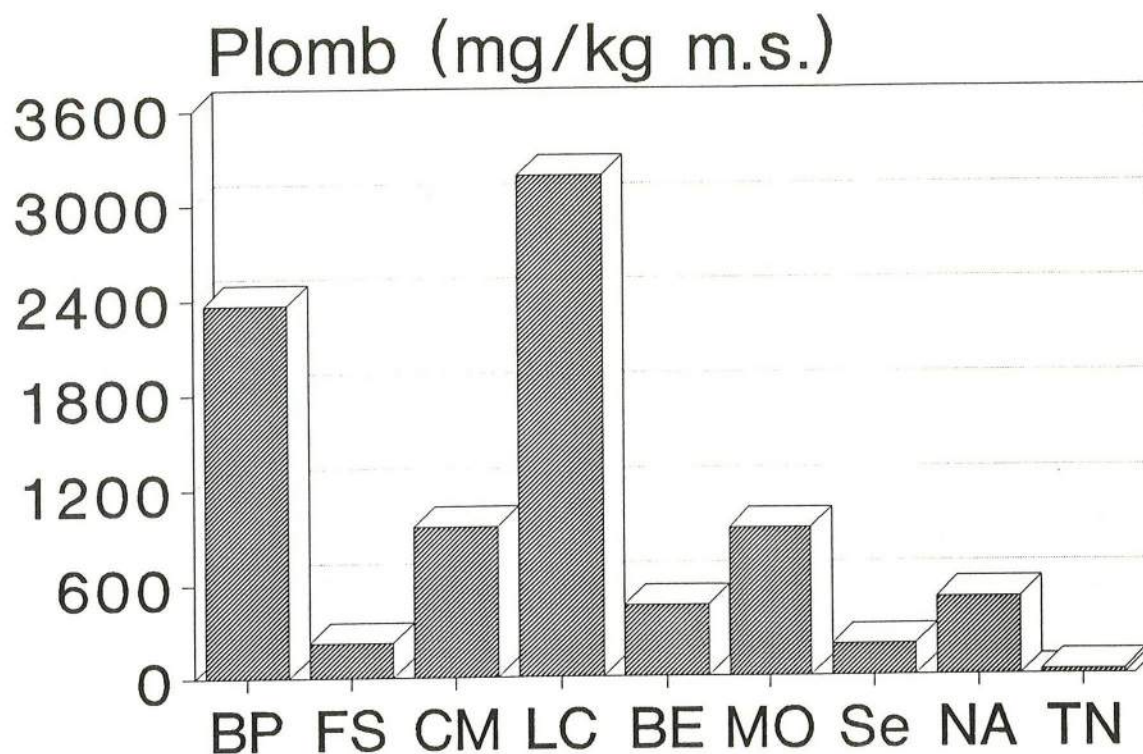
En général, les solides pluviaux présentent des teneurs en métaux plus importantes que celles mesurées dans la Seine et que les teneurs naturelles du bassin.

Il est important de signaler les très fortes concentrations de cadmium dans les solides du bassin du Béquigneaux: le cadmium dans ce site provient probablement d'autres sources que de la pluie. En ce qui concerne la possibilité d'utilisation agricole des solides pluviaux nous observons que les limites imposées pour cet usage sont fréquemment dépassées, surtout dans le cas du plomb et du zinc.

Dans les bassins de Béquigneaux et de la Molette, nous avons calculé les charges des métaux dissous et particuliers pour les événements pluviaux considérés. Le tableau 4.1 montre les charges (métaux dissous et particuliers) à l'entrée et sortie de ces bassins, et l'efficacité d'épuration de ces deux bassins de rétention.

Figure 4.1 Métaux totaux dissous dans les eaux pluviales.

FS: Collecteur de la Ferme de Savigny
 CM: Collecteur de la Morée
 BE: Entrée du bassin de Béquigneaux
 BS: Sortie du bassin de Béquigneaux
 ME: Entrée du bassin de la Molette
 MS: Sortie du bassin de la Molette
 NO: Limite pour fabrication d'eau potable (D.E.)

Figure 4.2 Plomb total particulaire dans les eaux pluviales

BP: Chambre du relevage du boulevard périphérique

FS: Collecteur de la Ferme de Savigny

CM: Collecteur de la Morée

LC: Pré-bassin du lac de Créteil

BE: Bassin de Béquigneaux

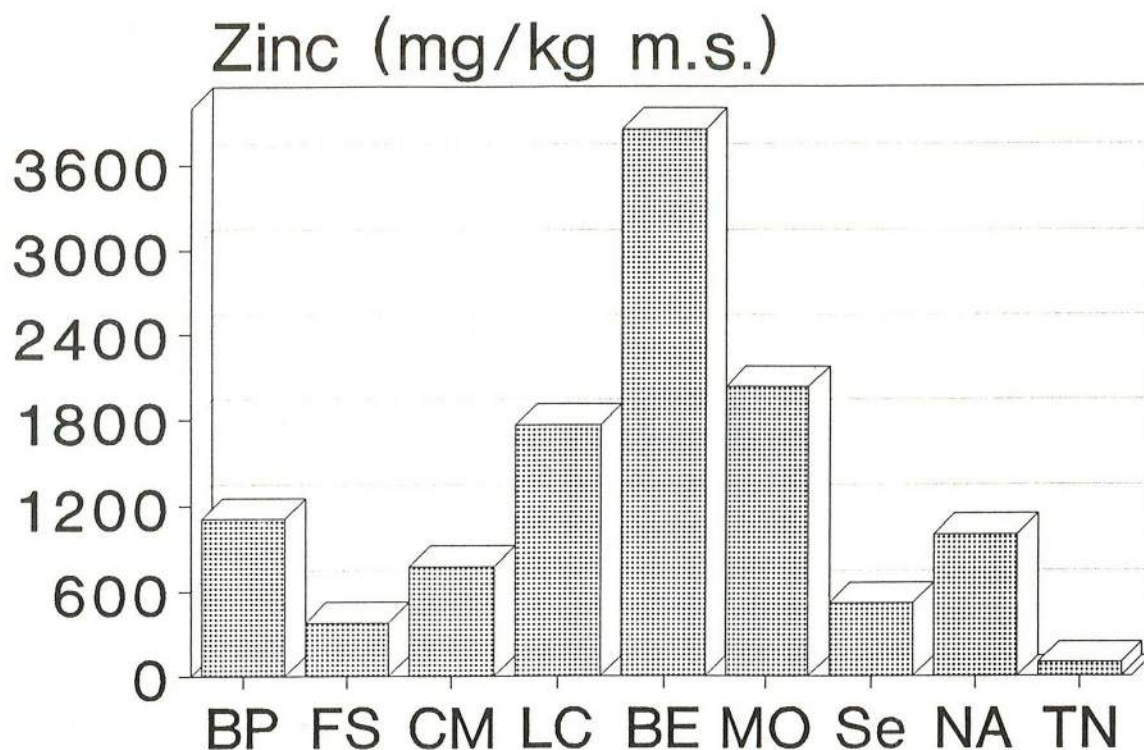
MO: Bassin de la Molette

Se: La Seine (moy. 84 mesures; Pereira-Ramos, 1989)

NA: Con. max. pour une utilisation agricole (AFNOR)

TN: Teneurs naturelles dans le bassin

Seine-Normandie (Pereira-Ramos, 1988)

Figure 4.3 Zinc total particulaire dans les eaux pluviales

BP: Chambre du relevage du boulevard périphérique

FS: Collecteur de la Ferme de Savigny

CM: Collecteur de la Morée

LC: Pré-bassin du lac de Créteil

BE: Bassin de Béquigneaux

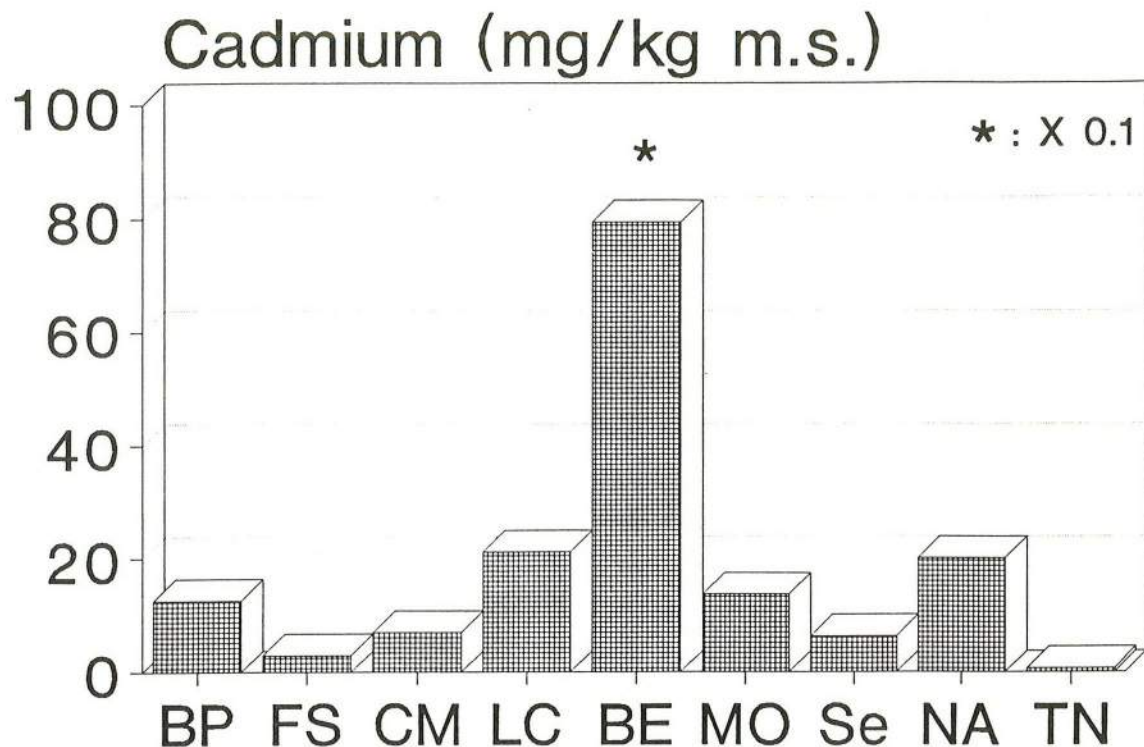
MO: Bassin de la Molette

Se: La Seine (moy. 84 mesures; Pereira-Ramos, 1989)

NA: Con. max. pour une utilisation agricole (AFNOR)

TN: Teneurs naturelles dans le bassin

Seine-Normandie (Pereira-Ramos, 1988)

Figure 4.4 Cadmium total particulaire dans les eaux pluviales

BP: Chambre du relevage du boulevard périphérique

FS: Collecteur de la Ferme de Savigny

CM: Collecteur de la Morée

LC: Pré-bassin du lac de Créteil

BE: Bassin de Béquigneaux

MO: Bassin de la Molette

Se: La Seine (moy. 84 mesures; Pereira-Ramos, 1989)

NA: Con. max. pour une utilisation agricole (AFNOR)

TN: Teneurs naturelles dans le bassin

Seine-Normandie (Pereira-Ramos, 1988)

Tableau 4.1 Charges métalliques (kg et %) des métaux dissous (D), des métaux particulaires (P) et totales (T), et efficacités d'épuration (E) des bassins de retenue de Béquigneaux et de la Molette

| Béquigneaux | | | | | | | | La Molette | | | | | | | |
|-------------|------|--------|------|--------|------|-----|------|------------|------|------|--------|------|------|------|--|
| Métal | | Entrée | | Sortie | | E | | Entrée | | | Sortie | | | E | |
| Pb | D | P | T | D | P | T | T | D | P | T | D | P | T | T | |
| (%) | 0,1 | 2,5 | 2,6 | 0,12 | 0,6 | 0,7 | 1,9 | 0,3 | 24,3 | 24,5 | 0,2 | 2,9 | 3,1 | 21,4 | |
| | 5 | 95 | | 17 | 83 | | 73 | 1 | 99 | | 7 | 93 | | 87 | |
| Zn | 0,2 | 20,8 | 21,0 | 0,80 | 3,0 | 3,8 | 17,2 | 1,2 | 52,2 | 53,4 | 1,8 | 5,3 | 7,1 | 46,2 | |
| (%) | 1 | 99 | | 21 | 79 | | 82 | 2 | 98 | | 25 | 75 | | 87 | |
| Cd | 0,02 | 4,3 | 4,32 | 0,08 | 0,34 | 0,4 | 3,9 | 0,02 | 0,35 | 0,37 | 0,006 | 0,03 | 0,03 | 0,33 | |
| (%) | 0,5 | 99,5 | | 20 | 80 | | 90 | 5 | 95 | | 17 | 83 | | 90 | |

Nous observons dans ce tableau 4.1 que la plupart des métaux sont transportés dans les réseaux d'assainissement sous formes particulaires. A la sortie des bassin il y a une augmentation nette de la proportion et de la quantité de métaux dissous, surtout pour le zinc et le cadmium. L'efficacité d'épuration de ces deux bassin sont du même ordre de grandeur (73 à 90 %) mais malgré ces bons taux d'épuration il reste à la sortie des bassin des quantités de métaux non négligeables.

4.3 Spéciation des métaux dissous

Nous avons indiqué que les concentrations des métaux totaux dissous ne dépassent généralement pas les limites imposées par la Direction Européenne pour la fabrication de l'eau potable, ce qui permet de penser que ces eaux ne risquent pas de contrarier cet usage des eaux de rivières recueillant ces eaux pluviales. Cependant les résultats de spéciation des métaux dissous (Figure 4.5) montrent que le zinc et le cadmium se présentent en proportion importante sous formes biodisponibles (libre et labile) ce pourrait provoquer des intoxications chroniques; par contre le plomb se trouve principalement sous forme plus stable.

Il est important de relever que dans le cas du plomb, la fraction stable est plus importante dans les collecteurs du bassin du Béquigneaux et la Molette (bassins de retenue), que dans les cas des collecteurs de la Ferme de Savigny et de la Morée.

4.4 Spéciation des métaux particulaires

Nous rassemblons ici les résultats obtenus dans les 6 campagnes de mesures réalisées dans le cadre de ce travail. Les figures 4.6 à 4.8 présentent, de façon relative, les résultats de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans les sites étudiés : poste de relevage de Courcelles du boulevard périphérique du Paris, collecteur de la Ferme de Savigny, collecteur de la Morée, lac de Créteil, bassin de retenue de Béquigneaux et bassin de retenue de la Molette. Nous avons ajouté les résultats obtenus par Lebreton et Thévenot (1992) dans leur étude sur la spéciation de métaux lourds dans les aérosols routiers prélevés dans le tunnel du poste de relevage du boulevard périphérique parisien.

Nous observons que le plomb est présent dans les fractions les plus résistantes aux réactifs utilisés pour les extractions (réductible, oxydable et résiduelle). Au contraire nous constatons que le zinc et le cadmium tous deux présentent une répartition différente et sont majoritairement situés dans les fractions les plus mobiles (échangeable et acido-soluble). D'autre part il apparait sur ces graphiques que la proportion de formes stables augmente progressivement vers l'aval des réseaux et en particulier dans les bassins de retenue unitaires et séparatifs. Cette observation est particulièrement

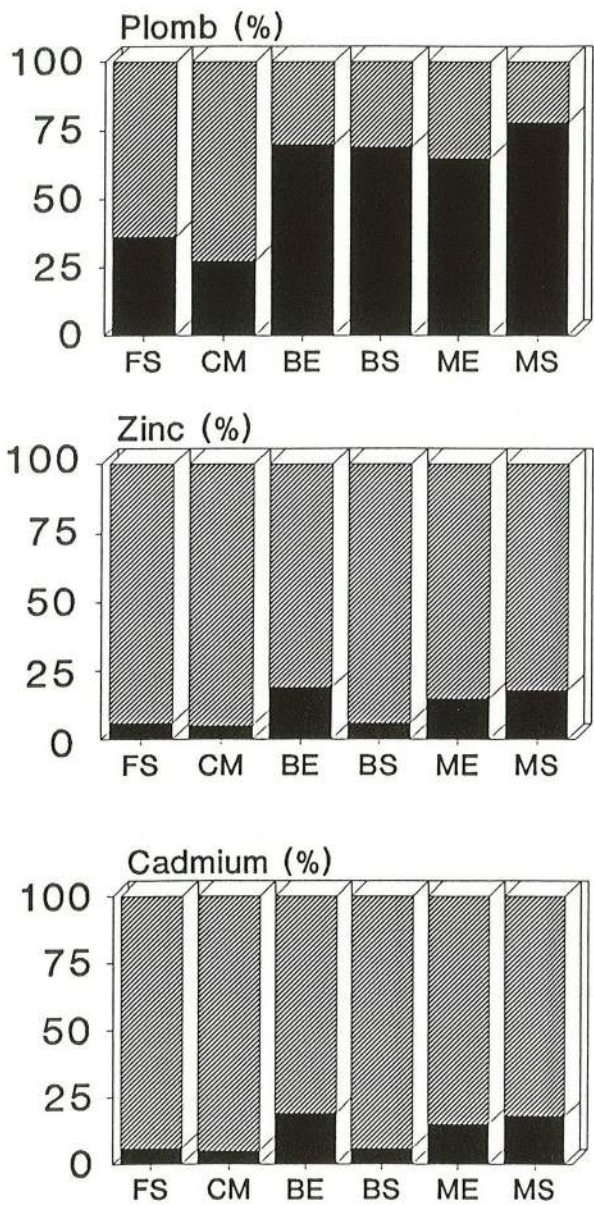
plomb particulaire (figure 4.6).

Dans l'**annexe P** nous présentons les résultats de la spéciation du plomb, zinc, cadmium et cuivre particulaire dans les rivières suivantes : la Seine (Welté et Montiel, 1983), le Yamasaka et le St. François au Canada (Tessier et al., 1980), le Rhin aux Pays Bas (Salomons et Förstner, 1980), la Morge en France (Roulier, 1991). Nous avons inclus les résultats de spéciation des métaux particuliers dans les sols (Harrison 1981) et dans les dépôts des canalisations unitaires (Gutekunst, 1989). Nous avons voulu comparer ces résultats avec les nôtres; il faut signaler la difficulté importante à réaliser de telles comparaisons avec les résultats obtenus par ces autres équipes: la disparité des protocoles expérimentaux utilisés pour effectuer les extractions sélectives;

- par exemple Welté et Montiel (1983) ont utilisé pour extraire la fraction acido-soluble l'acide acétique 1 M et pour la fraction résiduelle l'eau régale;
- le protocole de Förstner (Salomons et Förstner, 1980) détermine la fraction acido-soluble en faisant barboter du CO_2 dans la suspension aqueuse et la fraction résiduelle avec le mélange $\text{HClO}_4\text{-HF}$;
- Roulier utilise pour la fraction oxydable le mélange $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ ce qui peut extraire aussi la fraction résiduelle.

Ces comparaisons doivent donc être faites avec prudence. Nous observons en général que dans les rivières, les métaux particuliers se trouvent dans des fractions plus stables que dans le cas des solides pluviaux sauf pour le plomb dans les bassins de Béquigneaux et de la Molette où ce métal se trouve en plus grande proportion dans la fraction résiduelle.

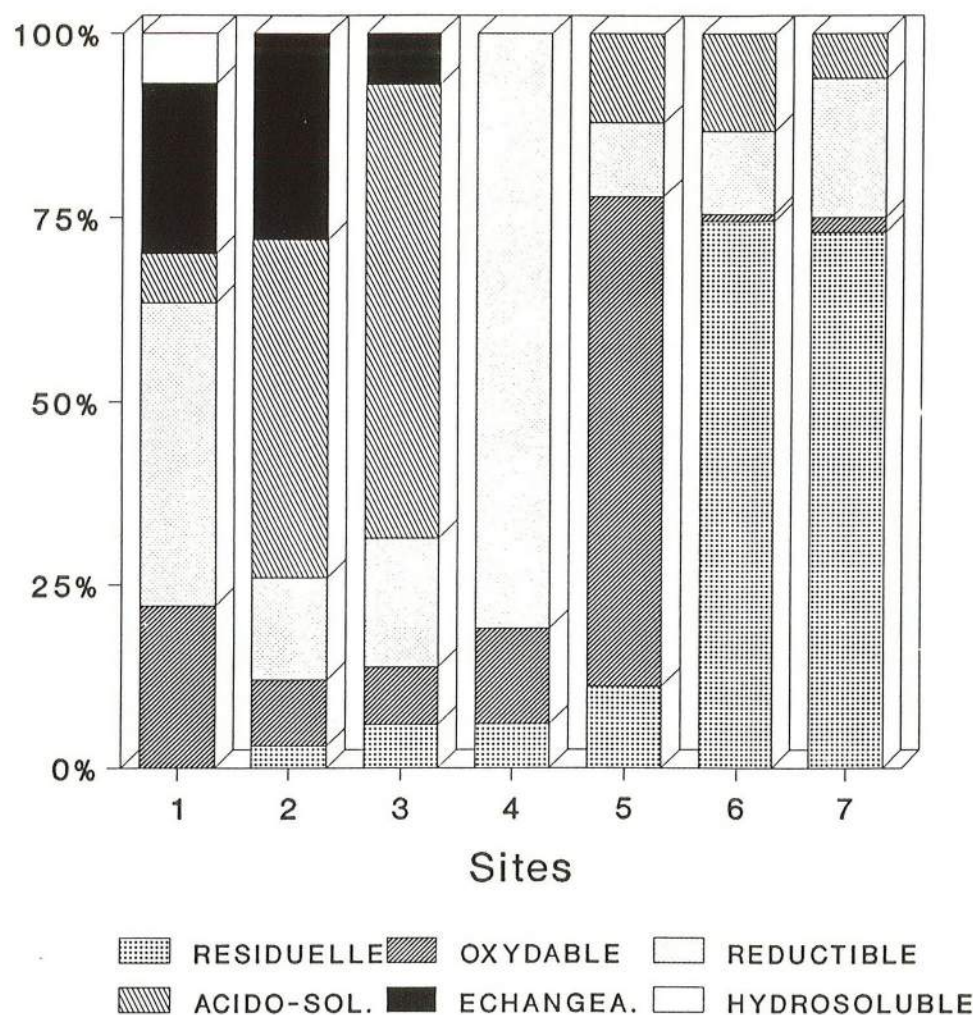
Figure 4.5 Spéciation des métaux dissous dans les eaux pluviales.



FS: Collecteur de la Ferme de Savigny
CM: Collecteur de la Morée
BE: Entrée du bassin de Béquigneaux
BS: Sortie du bassin de Béquigneaux
ME: Entrée du bassin de la Molette
MS: Sortie du bassin de la Molette

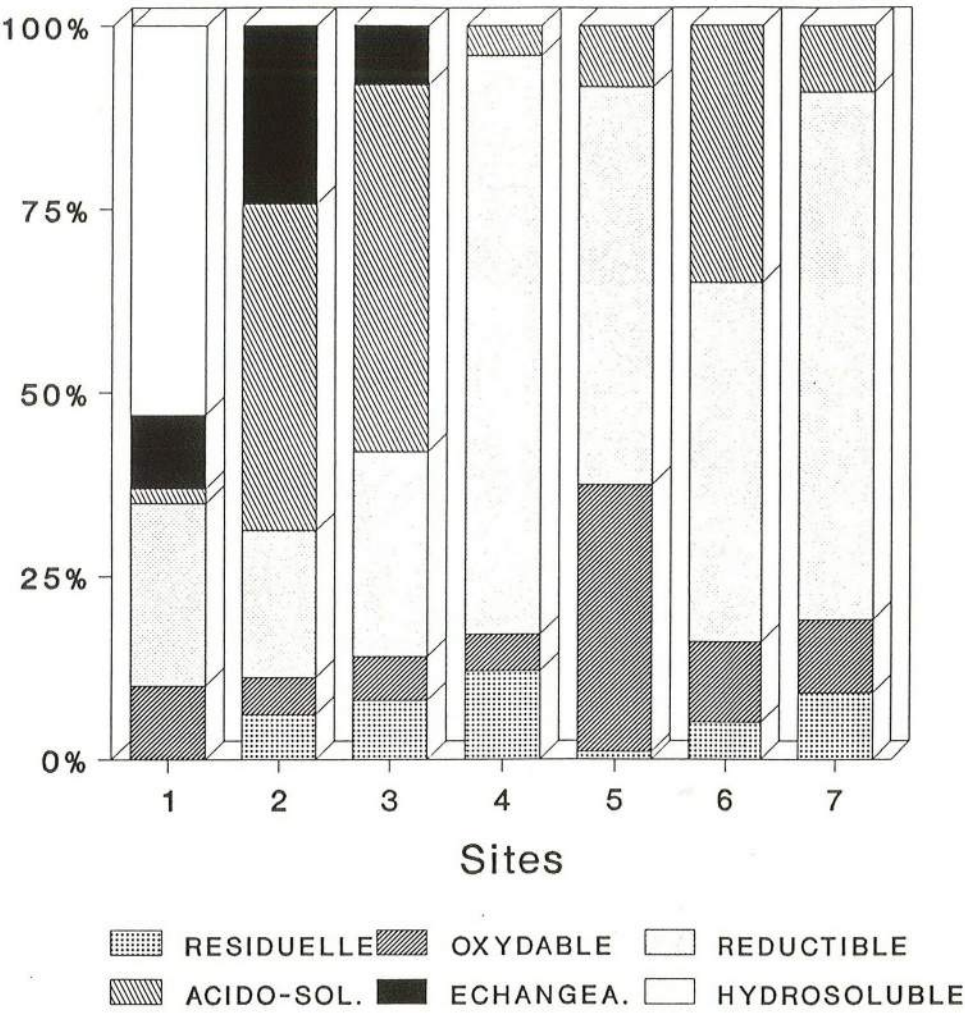


Figure 4.6 Spéciation du plomb particulaire dans les eaux pluviales en valeurs relatives (%).



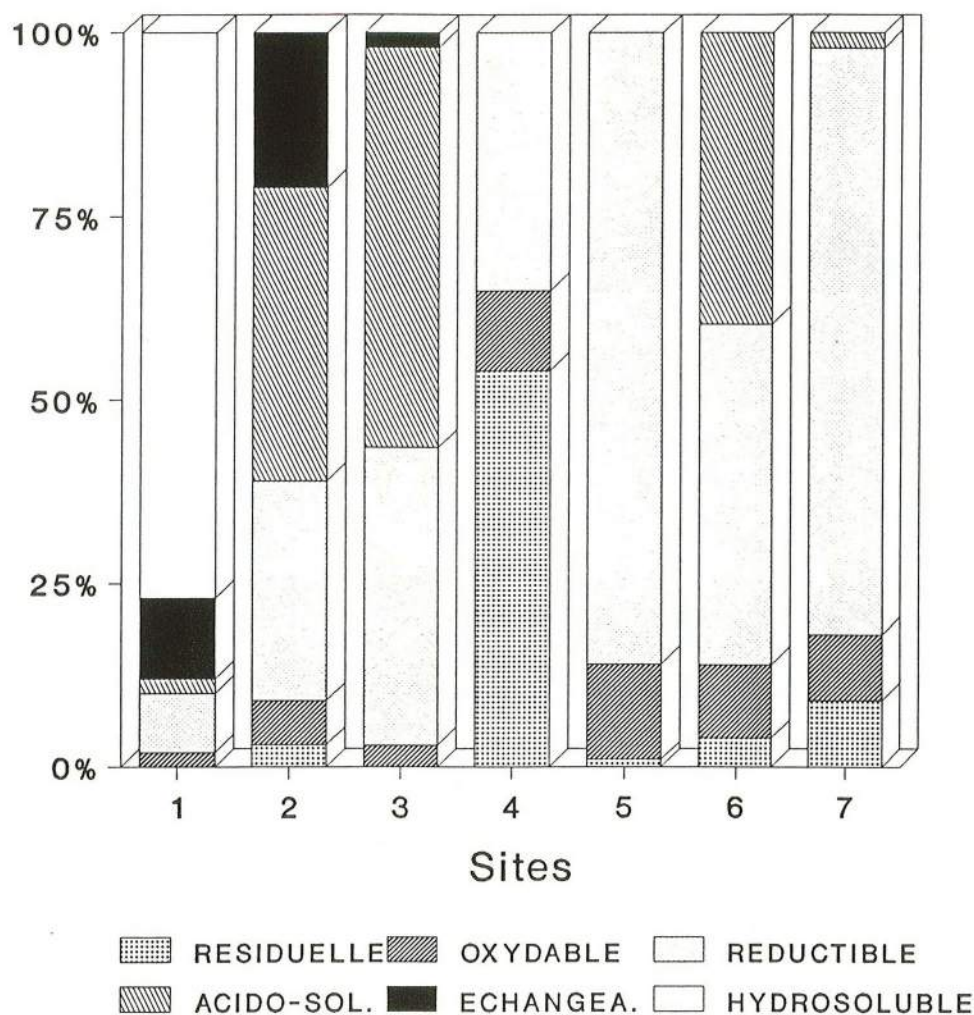
- 1: AEROSOLS DU PERIPHERIQUE DE PARIS (LEBRETON,1992)
- 2: POSTE DE RELEVAGE DU PERIPHERIQUE DE PARIS
- 3: COLLECTEUR DE LA FERME DE SAVIGNY
- 4: PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL
- 5: COLLECTEUR DE LA MOREE
- 6: BASSIN DE RETENUE DE BEQUIGNEAUX
- 7: BASSIN DE RETENUE DE LA MOLETTE

Figure 4.7 Spéciation du zinc particulaire dans les eaux pluviales en valeurs relatives (%).



- 1: AEROSOLS DU PERIPHERIQUE DE PARIS (LEBRETON,1992)
- 2: POSTE DE RELEVAGE DU PERIPHERIQUE DE PARIS
- 3: COLLECTEUR DE LA FERME DE SAVIGNY
- 4: PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL
- 5: COLLECTEUR DE LA MOREE
- 6: BASSIN DE RETENUE DE BEQUIGNEAUX
- 7: BASSIN DE RETENUE DE LA MOLETTE

Figure 4.8 Spéciation du cadmium particulaire dans les eaux pluviales en valeurs relatives (%).



- 1: AEROSOLS DU PERIPHERIQUE DE PARIS (LEBRETON,1992)
 2: POSTE DE RELEVAGE DU PERIPHERIQUE DE PARIS
 3: COLLECTEUR DE LA FERME DE SAVIGNY
 4: PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL
 5: COLLECTEUR DE LA MOREE
 6: BASSIN DE RETENUE DE BEQUIGNEAUX
 7: BASSIN DE RETENUE DE LA MOLETTE

4.5 Mobilité des métaux particuliers

Il apparaît dans les figures 4.6 à 4.8 que les métaux, dans les aérosols urbains, se trouvent dans les fractions les plus mobiles (fractions hydrosoluble et surtout échangeable): 27 % pour le plomb, 60 % pour le zinc et 85 % pour le cadmium (Lebreton et al., 1992).

En temps de pluie en zone urbaine, nous pensons que :

- les métaux liés à la fraction hydrosoluble et à la fraction échangeable des aérosols sont mobilisés par les molécules d'eau et par les protons (H^+); l'acidité des eaux de pluie dissout les métaux acido-solubles comme les carbonates, les oxydes et les hydroxydes métalliques ainsi qu'une partie de la fraction réductible; le degré de mobilisation dépend du pH et du temps de neutralisation de l'acidité de l'eau de pluie par les surfaces de ruissellement;
- le ruissellement sur les surfaces imperméabilisées entraîne une quantité importante de solides, cette quantité dépend principalement du trafic, du type de surface, du nettoyage des rues et des chaussées et de la période de temps sec antérieure;
- le pH des effluents pluviaux augmente au fur et à mesure du ruissellement sur les toits, bâtiments et rues. Morrison (1986) a mesuré un temps de neutralisation, à l'entrée des avaloirs d'environ 7 à 8 minutes; l'augmentation du pH peut entraîner la précipitation des métaux sous formes d'hydroxydes ou carbonates, ou bien favoriser la formation de complexes avec les surfaces des argiles, des oxydes et hydroxydes du fer, du manganèse ou de la matière organique.

En général l'augmentation de la quantité des solides et du pH favorise la fixation des métaux par les solides.

La chambre de stockage de Courcelles recueille les eaux de ruissellement d'un tronçon du périphérique, nous pouvons considérer que les solides prélevés dans ce site sont des solides "frais" et que le temps de contact entre les solides et les métaux a été relativement court comparé au temps de ruissellement dans les grands bassins versants ou au temps de transport dans les grands collecteurs. Les solides de la chambre de stockage de Courcelles ressemblent plutôt aux solides des avaloirs qu'à ceux des collecteurs. Dans la chambre de stockage de Courcelles :

- les métaux présentent des profils de spéciation très proches;
- ces profils sont différents de ceux trouvés dans les aérosols;
- la fraction hydrosoluble des trois métaux disparaît et une partie des métaux dissous a probablement comme origine cette fraction;
- la fraction échangeable est plus importante ici que dans les autres sites, une partie des métaux hydrosolubles est probablement adsorbée par les solides dans cette fraction;
- la fraction acido-soluble est la plus importante pour les trois métaux.

Les eaux pluviales, après les avaloirs ou la chambre de stockage en tête de réseau continuent leur parcours vers le réseau d'assainissement. Dans les canalisations et les collecteurs, elles se mélangent avec les solides déposés dans le réseau. Dans les collecteurs : les métaux lourds continuent à réagir avec les solides et autres substances provenant des dépôts des collecteurs ce qui explique la faible proportion de ces métaux dissous à l'entrée des bassins de Béquigneaux et de la Molette par exemple.

Les métaux peuvent s'associer aux particules à travers des liaisons de différentes stabilités ou énergies. Plus l'énergie de liaison entre les métaux et les solides est grande, plus difficile sera leur mobilisation et leur relargage. Les figures 4.5, 4.6 et 4.7 montrent que dans les collecteurs et dans les bassins de retenue les trois métaux se présentent dans les fractions les plus stables :

- le plomb dans la fraction oxydable (surtout dans le collecteur de la Morée) et dans la fraction résiduelle (bassin de Béquigneaux et bassin de la Molette),
- le zinc et le cadmium se trouvent principalement dans la fraction réductible avec une légère augmentation dans les fractions oxydables (dans le collecteur de la Morée) et résiduelle (dans les bassins de Béquigneaux et de la Molette).

Nous n'avons pas présenté les résultats de la spéciation du cuivre effectuée sur les échantillons des bassins de Béquigneaux et de la Molette, mais il est intéressant d'indiquer que ce métal se trouve dans les deux bassins dans la fraction oxydable. Dans leur travaux, Morrison (1985) et Bussy (1991) ont toujours observé la présence du cuivre dans cette fraction oxydable des sédiments pluviaux.

En résumé les métaux, à l'amont du réseau (aérosols, avaloirs) semblent se trouver dans les fractions les plus mobiles (hydrosoluble et échangeable), alors qu'à l'aval (collecteurs, bassin de retenue) ils semblent essentiellement présents dans les fractions les plus stables (oxydable et résiduelle).

La comparaison des résultats de la spéciation des métaux particuliers en pourcentage nous permet de comparer avec les résultats publiés dans la littérature; cependant cette forme de présentation des résultats nous ne permet pas de savoir si les variations de pourcentage observés sont liées au "départ" des certaines fractions et s'il existe une quantité de sites dans chaque fraction qui sont saturés par les métaux et si les sites correspondant aux autres fractions d'affinité plus faible sont en suite utilisés. Les graphiques 4.9 à 4.11 présentent donc les résultats de spéciation du plomb, zinc et cadmium particuliers en valeurs absolues (mg/kg m.s.). Nous constatons que la répartition des métaux ne semble pas dépendre uniquement de la concentration totale des métaux particuliers: par exemple dans le cas du plomb dans le collecteur de La Morée, et dans les bassins de Béquigneaux et de la Molette, la même concentration de plomb totaux particulière (environ 1000 mg/kg m.s.) a été mesurée et, néanmoins dans le collecteur de la Morée, le plomb se trouve principalement dans la fraction oxydable et dans les bassins il est présent dans la fraction résiduelle; dans le cas du pré-bassin du lac de Créteil, la quantité de plomb résiduel est plus basse que dans les bassins de retenue bien que la concentration totale soit 4-5 fois plus élevée; au poste de relevage du boulevard périphérique nous observons une quantité importante de plomb acido-soluble ce qui n'est pas le cas dans les autres sites avec des concentrations des métaux totaux plus élevées ou plus faibles. Nous pouvons faire les mêmes constatations pour le zinc et pour le cadmium: ceci signifie que la répartition des métaux telle que nous avons pu la caractériser par notre protocole de spéciation ne semble pas dépendre uniquement de la concentration totale des métaux particulière. D'autre part les concentrations de zinc et cadmium dans les échantillons prélevés dans les bassins de retenue ne présentent pas systématiquement des quantités plus importantes de métaux particuliers oxydables ou résiduels. A la lumière de cette différence de comportement du plomb, zinc et cadmium, il nous faut donc être très prudent 2 hypothèses initiales:

- l'hypothèse d'une **"stabilisation" progressive des métaux particuliers** par départ des fractions les plus labiles au cours du trajet des MES vers l'aval des réseaux (observée uniquement sur le plomb),

- et celle d'une certaine **uniformité de la distribution des sites de fixation** des métaux sur les MES, permettant de démontrer la saturation de certains sites avant la fixation des métaux sur des sites d'affinité plus faibles et donc de plus grande mobilité.

La grande disparité des masses de métaux fixés sur chaque fraction des MES semble donc indiquer la grande hétérogénéité des MES provenant des différents bassins versants et réseaux étudiés.

Figure 4.9 Spéciation du plomb particulaire dans les eaux pluviales en valeurs absolues (mg/kg m.s.).

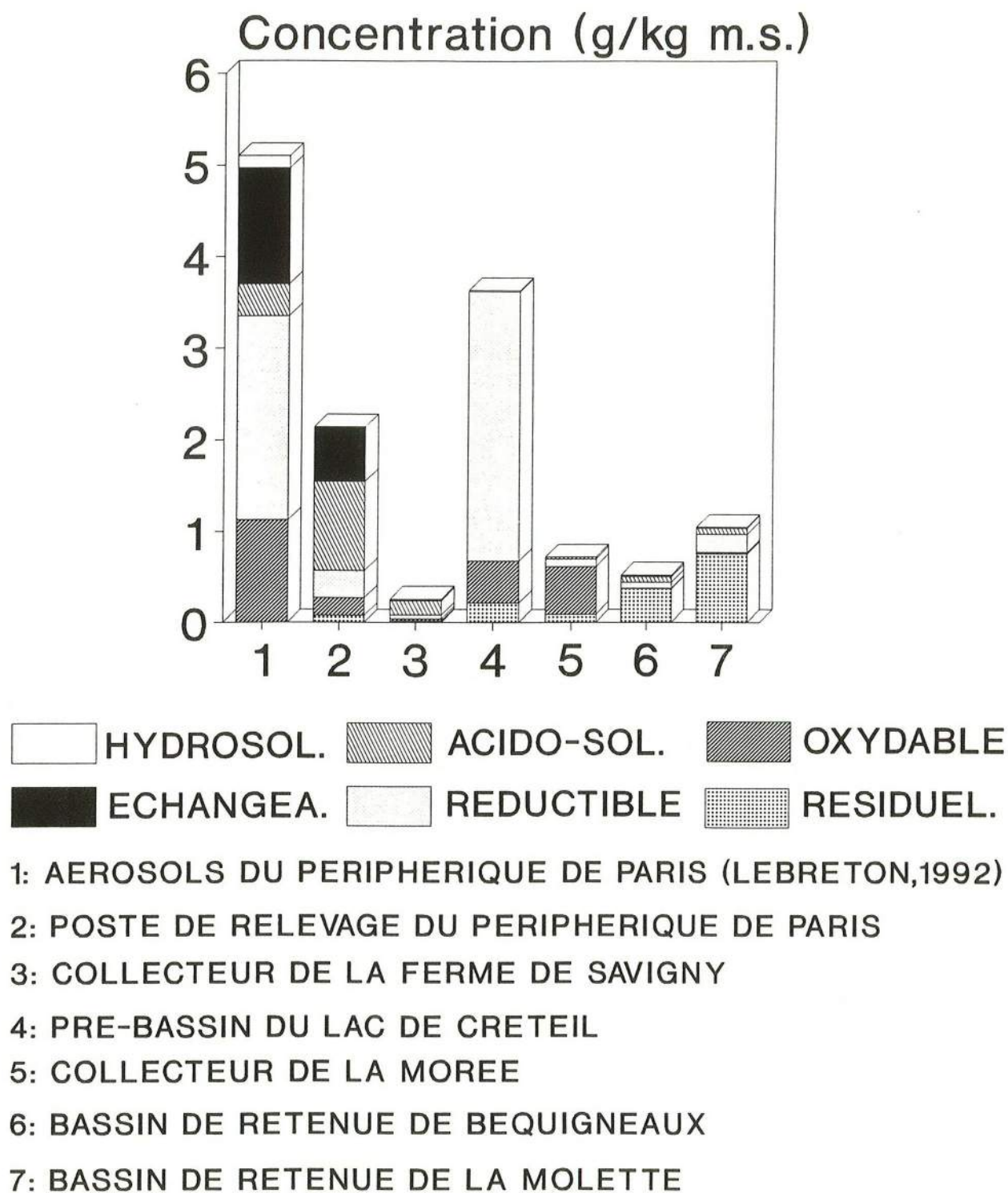
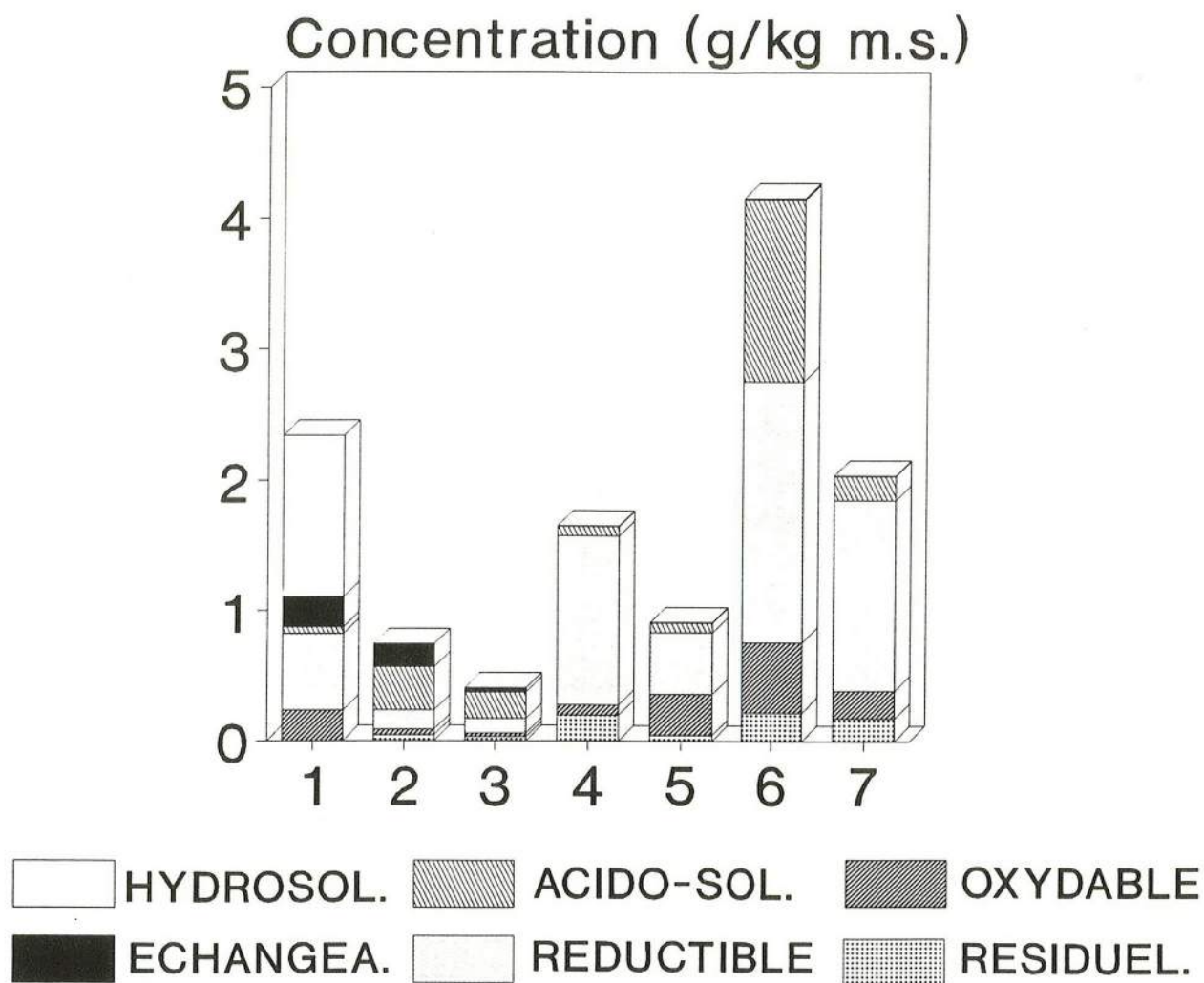


Figure 4.10 Spéciation du zinc particulaire dans les eaux pluviales en valeurs absolues (mg/kg m.s.).



1: AEROSOLS DU PERIPHERIQUE DE PARIS (LEBRETON,1992)

2: POSTE DE RELEVAGE DU PERIPHERIQUE DE PARIS

3: COLLECTEUR DE LA FERME DE SAVIGNY

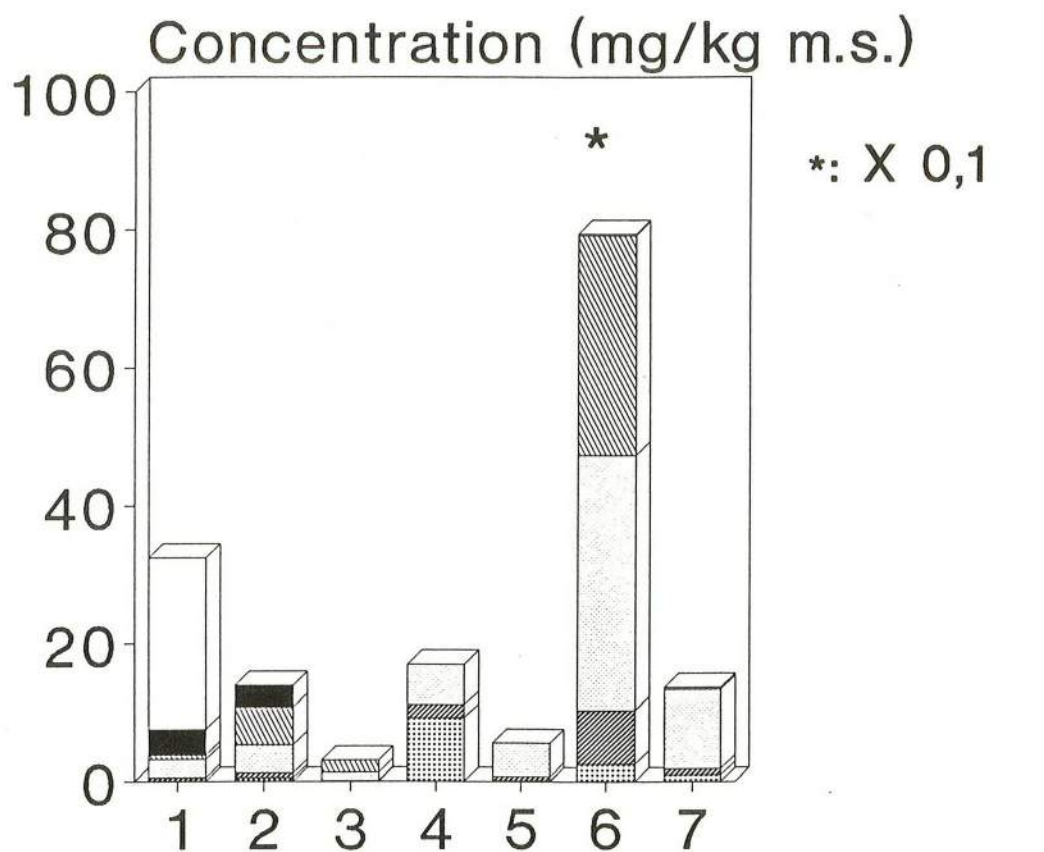
4: PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL

5: COLLECTEUR DE LA MOREE

6: BASSIN DE RETENUE DE BEQUIGNEAUX

7: BASSIN DE RETENUE DE LA MOLETTE

Figure 4.11 Spéciation du cadmium particulaire dans les eaux pluviales en valeurs absolues (mg/kg m.s.).



[] HYDROSOL. [] ACIDO-SOL. [] OXYDABLE
 [] ECHANGEA. [] REDUCTIBLE [] RESIDUEL.

1: AEROSOLS DU PERIPHERIQUE DE PARIS (LEBRETON,1992)

2: POSTE DE RELEVAGE DU PERIPHERIQUE DE PARIS

3: COLLECTEUR DE LA FERME DE SAVIGNY

4: PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL

5: COLLECTEUR DE LA MOREE

6: BASSIN DE RETENUE DE BEQUIGNEAUX

7: BASSIN DE RETENUE DE LA MOLETTE

4.6 Mécanismes de fixation des métaux lourds sur les solides

4.6.1 Caractéristiques des solides

Les métaux dans le ruissellement urbain peuvent former des complexes dissous avec les substances organiques et inorganiques (hydroxydes, carbonates et chlorures) ou s'associer aux solides. Comme nous l'avons expliqué les eaux pluviales se caractérisent par la grande quantité des matières en suspension. La plupart des métaux véhiculés par ces eaux sont transportés par les solides vers le milieu naturel.

Les sédiments pluviaux sont formés par différents types de solides: les aluminosilicates (argiles, quartz), l'alumine, les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse et la matière organique. Ces substances possèdent différentes capacités d'adsorption des métaux: cette capacité dépend de la surface spécifique de chaque solide. Le tableau 4.2 présente les surfaces spécifiques de quelques solides.

Tableau 4.2 Surfaces spécifiques des oxydes et hydroxydes métalliques (d'après Buffle, 1986).

| Solide | Surface spécifique (m ² /g) |
|--------------------------------------|----------------------------------------|
| am-SiO ₂ | 40-264 |
| α-FeOOH | 32-71 |
| α-Fe ₂ O ₃ | 18-45 |
| am-Fe(OH) ₃ | 160-700 |
| gamma-Al ₂ O ₃ | 117-118 |
| α-Al ₂ O ₃ | 15 |
| α-MnO ₂ | 28-72 |
| β-MnO ₂ | 2-3 |
| gamma-MnO ₂ | 36-122 |
| δ-MnO ₂ | 60-160 |
| am-MnO ₂ | 260 |

am: amorphe

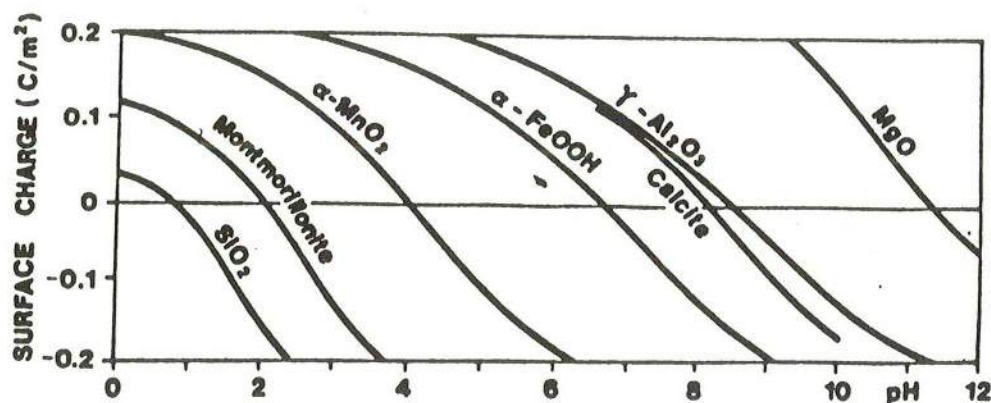
Nous observons que les hydroxydes de fer amorphe possèdent la plus grande surface spécifique, ce qui explique la grande réactivité de ces substances.

La surface des oxydes et hydroxydes hydratés, par exemple les argiles, l'alumine, les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse, possèdent des groupes fonctionnels hydroxyles ionisables (-OH). Ces surfaces se comportent comme des amphotères. Elles participent ainsi à des transferts de protons:



Ces surfaces sont donc chargées positivement pour les pH faibles et négativement pour les pH élevés. L'association des métaux avec les solides peut être décrite comme le résultat d'une attraction électrostatique entre la surface négative des solides et la charge positive des cations métalliques ou par une compétition avec les protons pour les sites de surface. La figure 4.12 présente l'évolution de la charge de la surface de différents matériaux en fonction du pH (Stumm et al., 1981).

Figure 4.12 Effet du pH sur la charge de la surface de quelques solides (d'après Stumm et al., 1981).



Nous observons que certains matériaux comme le α -FeOOH et le gamma- Al_2O_3 possèdent respectivement à pH 7 et 8,5 une charge de surface nulle (point isoélectrique ou $\text{pH}_{\text{ZeroPointCharge}}$), ce qui signifie qu'à pH inférieur à ces valeurs, la surface de ces substances présente une charge positive et par conséquent elles ne devraient pas adsorber les métaux. Néanmoins, Leckie et al. (1981) ont constaté l'absorption de Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} et Cd^{++} par ces substances à pH inférieur à 5,5 pour l' α -FeOOH et inférieur à 7 pour le gamma- Al_2O_3 (Figure 4.13). Ces expériences montrent que l'adsorption des métaux par les solides est effectuée par d'autres phénomènes que la simple attraction électrostatique.

Plusieurs chercheurs ont établi que l'adsorption des métaux par les solides incluent l'attraction électrostatique (adsorption non spécifique) et des réactions chimiques entre la surface et les métaux (adsorption spécifique). Les cations et anions adsorbés semblent bien former des complexes de "sphère interne" (inner layer) (Stumm et al., 1976).

Bourg (1979) a réuni les différents modèles proposés pour expliquer l'adsorption des métaux par les groupes hydroxyles de la surface des solides en présence d'agents complexants: ces modèles sont représentés dans la figure 4.14. Schindler et al. (1976) et Balisterieri (1981) ont observé, que pour une surface solide donnée, il existe une relation linéaire entre les constantes de formation des hydroxydes métalliques dissous ($\beta^{\text{hydrolyse}}$)



et celles des complexes de surface des métaux majeurs et traces. Les graphiques de la figure 4.15 montrent ces relations. Nous observons que sur toutes les surfaces les constantes d'adsorption des métaux par les solides se classent de la façon suivante :



Ce classement des constantes de fixation correspond aux résultats que nous avons obtenu lors de la spéciation de ces métaux dans les différents sites, c'est à dire : augmentation de la stabilité des liaisons avec les solides (diminution de la mobilité) du plomb vers le zinc et le cadmium.

Figure 4.13 Courbes d'adsorption des cations métalliques sur les surfaces de (a) SiO_2 amorphe (b) gel d'oxy-hydroxyde de Fe (III) (c) gel d'oxy-hydroxyde de Al(III) (d'après Leckie et al., 1981).

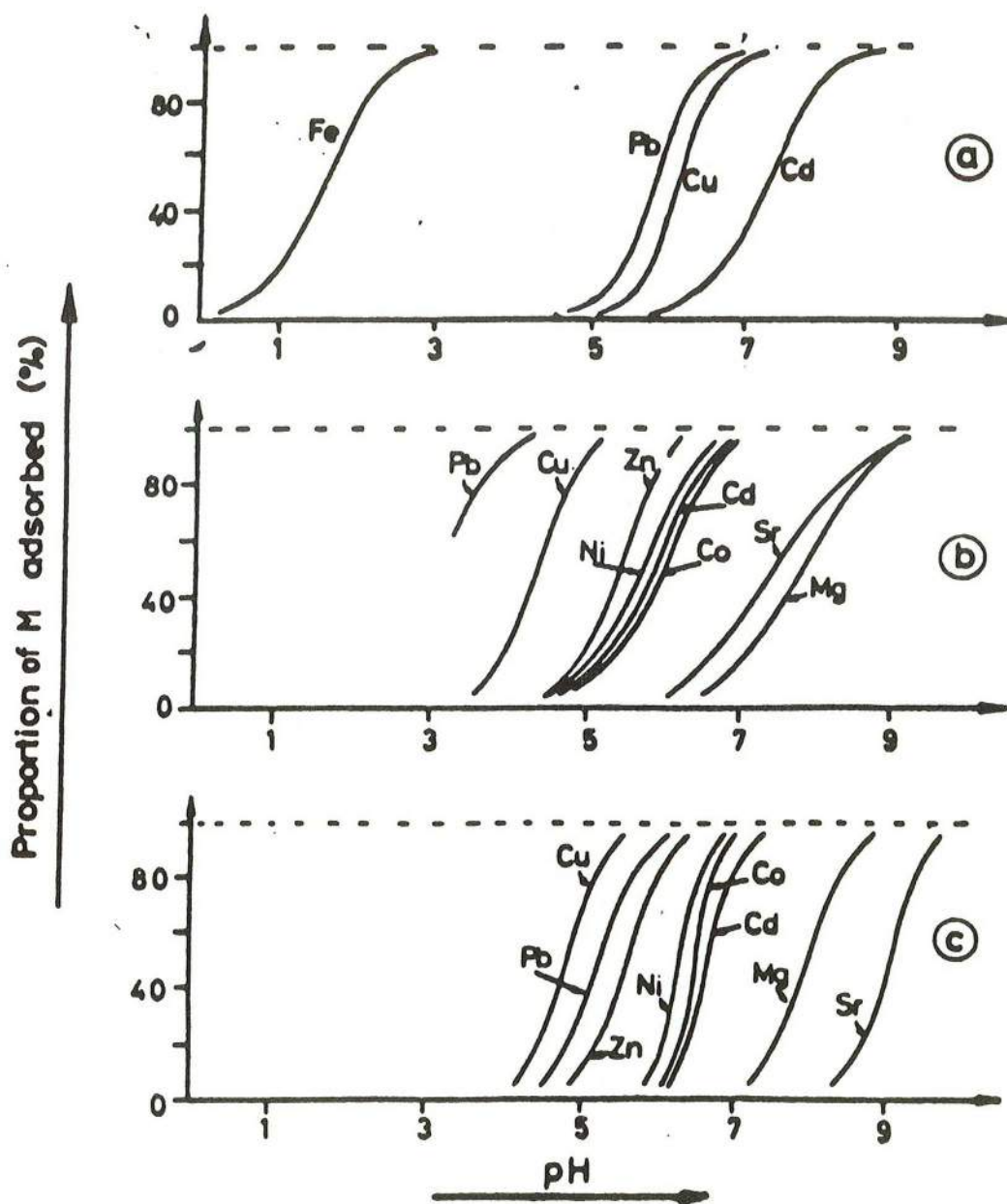


Figure 4.14 Modèles d'association des métaux avec les hydroxyles de la surface de solides (d'après Bourg, 1979).

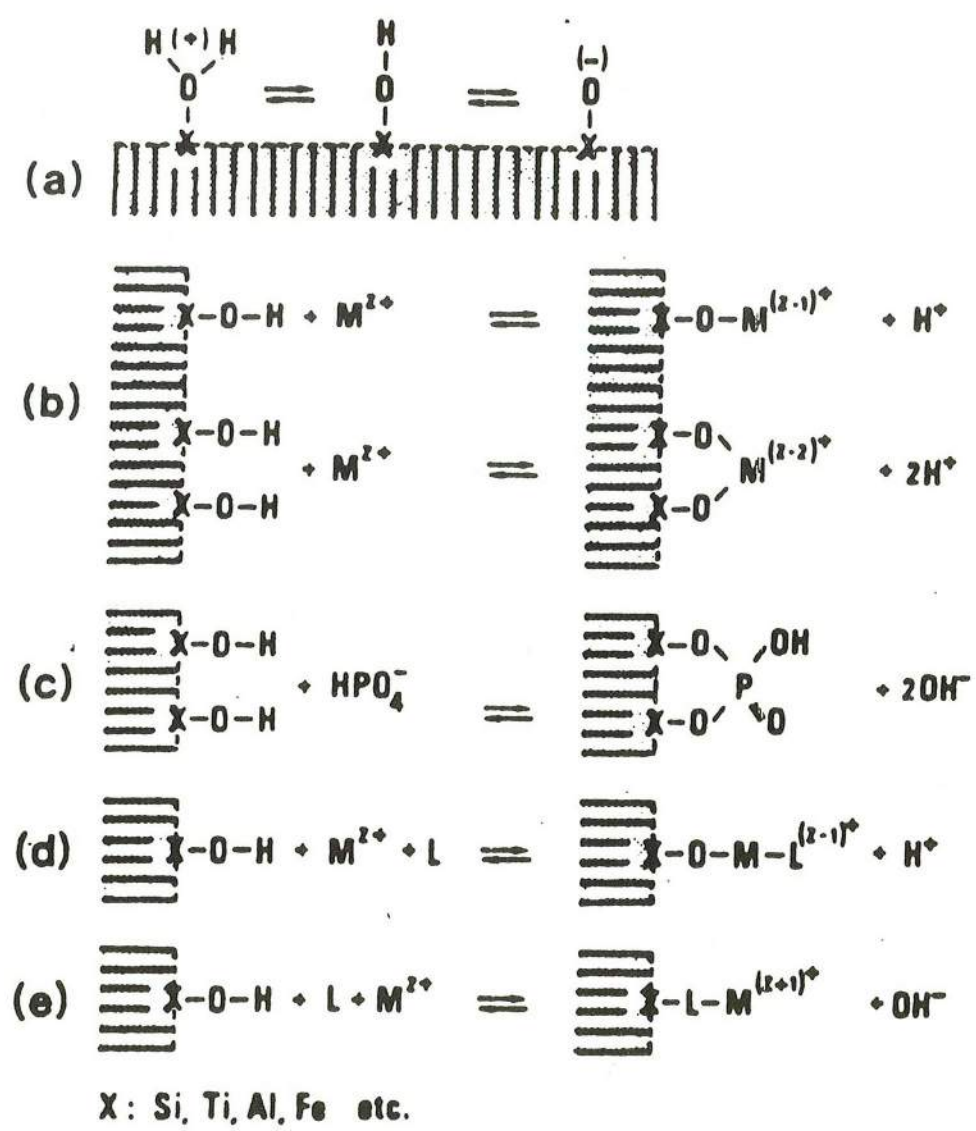
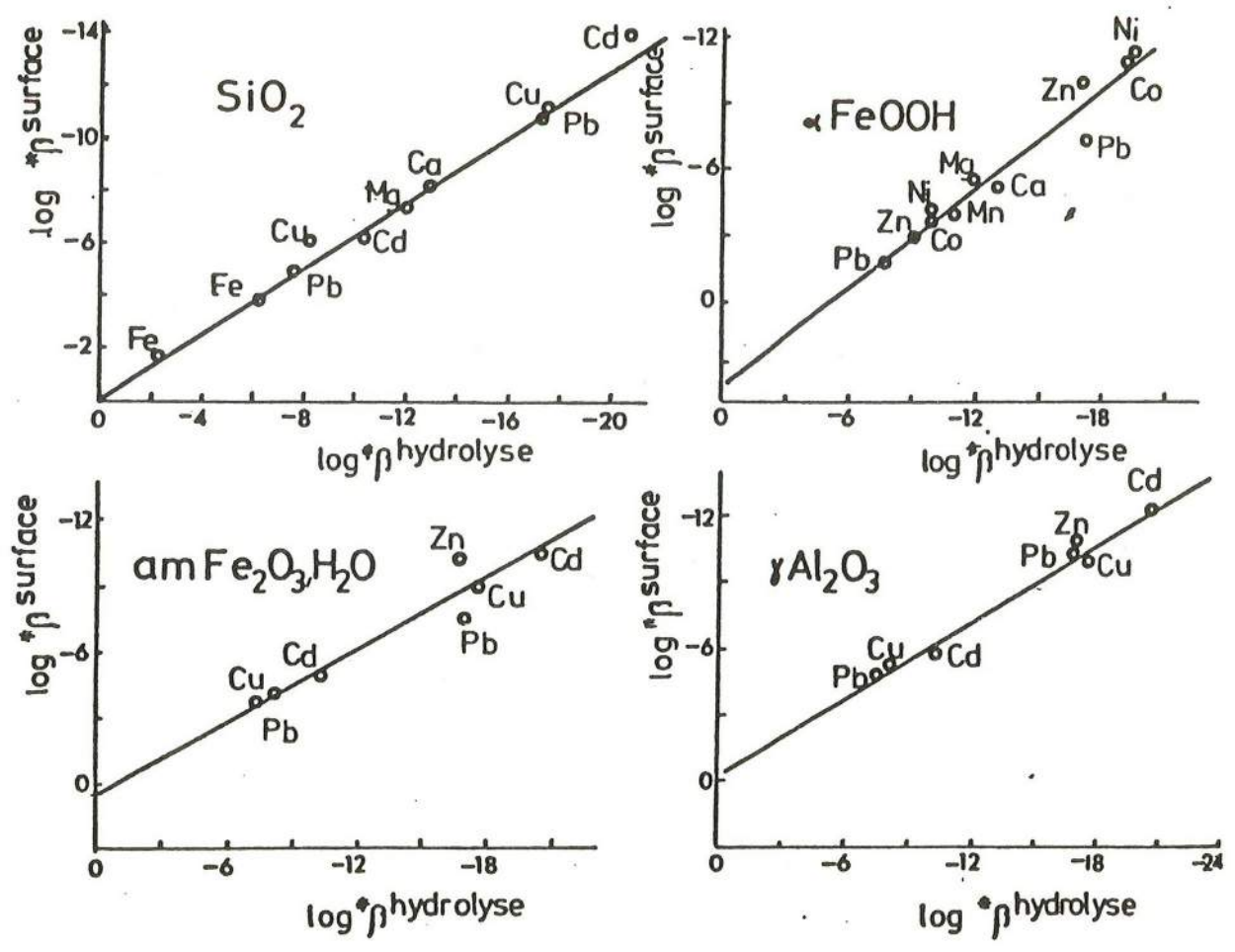



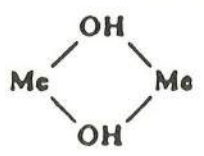
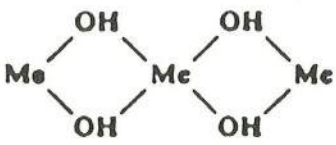
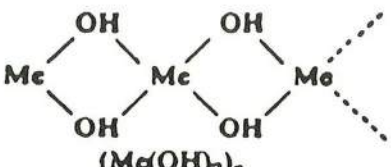
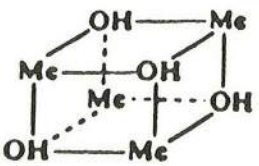
Figure 4.15 Corrélation entre constantes de fixation de métaux sur diverses surfaces (silice, oxydes de fer et d'aluminium) et constantes d'hydrolyse d'hydroxydes métalliques (SiO_2 d'après Schindler et al., 1976; $\alpha\text{-FeOOH}$ d'après Balistrieri et al, 1981; Fe_2O_3 et Al_2O_3 , d'après Davis et Leckie, 1978)



4.6.2 Caractéristiques stéréochimiques des métaux

Les facteurs stéréochimiques ont probablement une grande influence dans la stabilité des complexes des métaux de transition avec les groupes hydroxyles, le tableau 4.3 montre les structures de quelques complexes métalliques polynucléaires oxyhydroxyde (Stumm, 1981).

Tableau 4.3 Hydroxo et oxo complexes des métaux de transition (d'après Stumm, 1981).

| Structure | métal |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|  | Ba(II), Mn ²⁺ , Zn(II), Cd(II) |
|  | Cu(II), Fe(III), Hg(II), Sc(II), UO ₂ ²⁺ |
|  | Hg(II), Sn(II), Pb(II), Sc(III) |
|  (M(OH) ₂) _n | Sc(III), In(III) |
|  (M ₄ (OH) ₄) _n | Pb(II) |

Nous constatons dans ce tableau 4.3 que :

- le zinc (II) et le cadmium (II) présentent le même type de complexes, c'est à dire des complexes *linéaires*;
- le cuivre (II) et le fer (III) présentent des complexes *bidentés*;
- le plomb peut former différents types de complexes avec une stéréochimie plus variée que les autres métaux.

Ces structures pourraient expliquer pourquoi le plomb et le cuivre sont les éléments les moins mobiles: tous les deux peuvent former des liaisons à plusieurs points d'union avec la surface des solides, par contre le zinc et le cadmium forment des liaisons plus simples, moins résistantes aux changements de force ionique et de pH.

4.6.3 Les solides pluviaux: rôle de la matière organique, du fer et manganèse particulaire

Un des grand problèmes pour expliquer le comportement des métaux particuliers (fluviaux ou pluviaux) est le manque des données sur la composition minérale et organique de ces solides. Comme nous avons expliqué dans le chapitre 2, les métaux lourds peuvent être fixés par la matière organique, les argiles ou pour les

hydroxydes du fer ou manganèse.

Dans le cas des solides pluviaux, on sait que les solides sont plutôt minéraux qu'organiques: nous avons mesuré la teneur en MV (matière volatile) des échantillons et nous avons relevé des valeurs comprises entre 10 et 20 % dans les solides du poste de relevage du périphérique, atteignant 40 % dans le collecteur de la Morée, les bassins de retenue de Béquigneaux et de la Molette. La mesure de la matière volatile permet d'évaluer la teneur en matière organique particulaire, mais ne donne aucun renseignement sur sa composition.

Il faut toutefois être très prudent dans cette assimilation MV-matière organique particulaire (Mahafon, 1992):

- * à 550 °C seule 40 % des acides humiques extrait par Aldrich-Chemie (Réf. H 1,675-2) sont calcinés, cette "perte au feu" n'est donc pas totale,
- * à 550 °C 10 % de carbonate de calcium anhydre pour analyse (Merck Art. 2066) sont décomposés, entraînant aussi une "artefact positif".

dans les cas des solides pluviaux il y a très peu d'information sur la proportion des acides humiques. Mahafon (1992) a mesuré des proportions négligeables des acides humiques dans les solides prélevés dans l'exutoire du réseau séparatif du lac de Créteil, d'autre part Chebbo (1992) a rapporté une bonne corrélation entre le MVS et le carbon organique particulaire.

Nous avons mesuré la teneur en fer particulaire dans les sédiments pluviaux, nous avons obtenu les résultats suivants: 3,5 % dans le bassin de Béquigneaux, 2 % dans celui de la Molette, 2,0 % dans le collecteur de la Morée et 4,0 % dans la chambre de stockage du boulevard périphérique. Cette variation est donc globalement très limitée.

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.4 les coefficients de corrélations entre la teneurs du plomb, zinc, cadmium et cuivre particulaire et soit les matières volatiles, soit le fer soit le manganèse total particulaire.

Tableau 4.4 Coefficients de corrélations (r^2) des teneurs en plomb, zinc, cadmium et cuivre particulières avec la teneur en matières volatiles (MV), fer ou manganèse totaux particulières dans la chambre de stockage du boulevard périphérique, Ferme de Savigny, bassin de Béquigneaux et bassin de la Molette.

| Coefficients de corrélation (r^2) | Pb | Zn | Cd | Cu |
|---------------------------------------|------|------|-------|------|
| Boulevard Périphérique (n = 9) | | | | |
| MV | 0,8 | 0,9 | 0,6 | - |
| Fe | 0,5 | 0,3 | 0,001 | - |
| Mn | 0,8 | 0,6 | 0,4 | - |
| Ferme de Savigny (n = 10) | | | | |
| MV | 0,5 | 0,7 | 0,5 | - |
| Fe | 0,7 | 0,9 | 0,8 | |
| Mn | 0,03 | 0,03 | 0,1 | |
| Bassin de Béquigneaux (n = 13) | | | | |
| MV | 0,1 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| Fe | 0,1 | 0,6 | 0,8 | 0,7 |
| Mn | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,2 |
| Bassin de la Molette (n = 11) | | | | |
| MV | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 0,4 |
| Fe | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 0,4 |
| Mn | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

La matière organique peut former des complexes avec les métaux lourds. Irving

et Williams (1948) ont étudié la stabilité des complexes des métaux de transition avec différents ligands organiques; pour les complexes métalliques avec les groupes hydroxyles des composés organiques, ils ont proposé l'ordre suivant:



Dans le cas des eaux pluviales nous avons très peu d'informations sur la nature de la matière organique des MES et sédiments. Nous observons dans le tableau 4.4 que dans la chambre de stockage du boulevard périphérique, le plomb, le zinc et le cadmium présentent les coefficients de corrélations les plus importants avec les matières volatiles (MV): cette corrélation est probablement liée aux origines des métaux dans ce site (voir Tableau 2.3). Cependant les résultats de spéciation des métaux particulaires dans ce site montrent que la plupart de ces métaux se trouvent dans les fractions échangeable et acido-soluble et non dans la fraction oxydable: les métaux se trouvent donc adsorbés sur les particules organiques avec des liaisons relativement faibles, différentes de celles des complexes du type métaux-acides humiques. Le protocole expérimental utilisé pour extraire la fraction oxydable est basé sur la destruction des complexes métaux-acide humique. Pour les autres sites, nous constatons un coefficient de corrélation avec la matière volatile significatif seulement à la Ferme de Savigny.

Les hydroxydes et oxy-hydroxydes du fer et manganèse jouent un rôle important dans l'adsorption et le transport des métaux lourds dans le milieu aqueux. Tessier et al. (1982) ont effectué une étude de spéciation des métaux toxiques dans les particules des sédiments de rivière. Ils ont trouvé de fortes corrélations entre la teneur en plomb, zinc, cadmium et cuivre et la teneur en fer. Leurs résultats de spéciation géochimique ont montré aussi des corrélations significatives entre:

- la fraction échangeable, acido-soluble, fraction réductible des métaux toxiques et la fraction réductible du fer,
- la fraction résiduelle des métaux et la fraction résiduelle du fer.

D'autre part Dutka (1987) formule l'hypothèse que le transport des métaux en rivière est associé à la concentration du fer. Selon Förstner (1977) le plomb est adsorbé préférentiellement par la fraction réductible et résiduelle du fer. Brillhante (1990) a constaté une forte corrélation entre les signaux magnétiques, liés à la concentration du fer, et la teneur de métaux toxiques (surtout avec le plomb).

Dans le tableau 4.4 nous observons dans le bassin de la Ferme de Savigny et ceux de Béquigneaux et de la Molette des coefficients de corrélations fréquemment importants entre les teneurs en métaux toxiques et la teneur en fer total. Nous pensons donc que les oxy-hydroxydes de fer amorphe, jouent un rôle important dans la fixation des métaux sur les sédiments pluviaux. Ces substances sont très réactives, plus que les argiles, l'alumine et autres composants des solides pluviaux. Enfin, à part pour le plomb dans les échantillons du boulevard périphérique, les teneurs en métaux particuliers ne semblent pas corrélées à celles des teneurs totales en manganèse.

4.6.4 Adsorption des métaux par les solides pluviaux: constantes conditionnelles d'équilibre

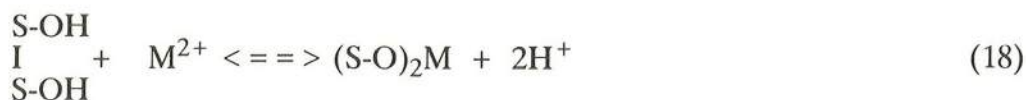
L'adsorption des cations métalliques divalents sur les surfaces des solides hydroxylées simples (S-OH) peut être décrite par une compétition, avec les protons pour, les sites de surface, selon les équations suivantes:



avec

$$\beta_1^s = [\text{S-OM}^+][\text{H}^+]/[\text{S-OH}][\text{M}^{2+}]$$

et



avec

$$\beta_2^s = [(\text{S-O})_2\text{M}][\text{H}^+]^2 / [(\text{S}_2(\text{OH})_2)[\text{M}^{2+}]$$

où

$[\text{S-OM}^+]$ et $[(\text{S-O})_2\text{M}]$ sont les concentrations des métaux adsorbés (mol/kg),
 $[\text{S-OH}]$ et $[(\text{S}_2(\text{OH})_2)]$ sont les concentrations de sites de surfaces (mol/kg),
 $[\text{M}^{2+}]$ concentration des métaux dissous à l'équilibre (mol/l),
 $[\text{H}^+]$ la concentration des protons de la phase liquide (mol/l).

Ces constantes β_1^s et β_2^s sont des constantes conditionnelles qui devraient inclure un terme de correction pour les effets électrostatiques: on considère généralement que le potentiel électrostatique est nul, ou bien que ce potentiel est constant et qu'il se trouve inclus dans la valeur de la constante d'adsorption (Schindler et al., 1976). Les variations du potentiel électrostatique pour les différentes forces ioniques sont compris dans les différentes valeurs de la constante conditionnelle pour des milieux différents.

Un des problèmes pour mesurer expérimentalement les constantes apparentes est la détermination de la concentration en site de surface. Deux méthodes sont fréquemment utilisées pour cette évaluation sont:

* la méthode de **titration des sites amphotères du solide** (Bourg, 1983) en l'absence de métaux traces: cette méthode suppose que pendant la titration il n'y a pas dissolution de solide, ce qui n'est pas vrai, car la diminution du pH entraîne la dissolution des carbonates et autres fractions acido-solubles; les chercheurs qui utilisent cette méthode supposent que la proportion de solide solubilisé est négligeable et que cette fraction adsorbe très peu de métaux: cette hypothèse est loin d'être vraie surtout pour les échantillons avec une forte proportion de métaux acido-solubles comme c'est le cas des solides et aérosols du boulevard périphérique; d'autre part la variation du pH peut relarguer de la matière organique et modifier les caractéristiques de la surface du solide;

* la **détermination de la capacité d'échange cationique** par traitement du solide (préalablement "nettoyé" à l'acide) avec de l'ammonium ou autre cation comme le calcium ou magnésium, et ensuite échangé les cations fixés par d'autres cations comme le sodium ou le potassium; la quantité de cations NH_4^+ , Ca^{++} ou Mg^{++} ainsi échangés contre Na^+ ou K^+ est proportionnelle à la quantité des sites; cette méthode suppose que l'adsorption du métal est due à l'échange avec les protons de surface; néanmoins il peut exister des protons d'acidité différente qui restent sur la surface sans être échangés ou bien d'autres phénomènes de complexation du métal sans échange protonique (Garnier et al., 1991); dans l'**annexe Q** nous présentons quelques valeurs de concentrations en sites de surfaces de certains solides.

dans ce travail nous n'avons pas mesuré la concentration en sites de surface des échantillons; néanmoins pour calculer les constantes de complexation conditionnelles, nous faisons les hypothèses suivantes:

- les hydroxydes de fer amorphes sont les principaux composants qui fixent les métaux (nous ferons ultérieurement l'hypothèse du rôle essentiel de la matière organique),
- La concentration des hydroxydes de fer est égale à la concentration fer total particulière (mol/kg),
- la concentration des sites occupés par les métaux est négligeable par rapport à la

- concentration totale en sites et la concentration du fer total particulaire est donc égale à la concentration en sites libres (mol de Fe/kg de sédiment),
- la concentration des métaux adsorbés est égale à la concentration des métaux totaux particuliers (mol/kg),
 - la concentration des métaux dissous à l'équilibre est égale à la concentration totale de métaux dissous (mol/l).

En absence de connaissance sur les stoechiométries d'échange de protons lors de réactions de complexation (17) et (18), nous avons utilisé les résultats obtenus à l'entrée et à la sortie du bassin de la Molette et du bassin de Béquigneaux pour calculer les constantes de complexation β_1^s et β_2^s et la constante apparente de la réaction 19 qui ne fait apparaître aucune libération de proton des métaux (K_{SOH}) (tableaux 4.5 et le tableau 4.7):



avec:

$$K_{SOH} = [S-OHM^{2+}]/[SOH][M^{2+}] \quad (\text{mol/l})$$

où

$[S-OHM^{2+}]$ = concentration de métal total particulaire (mol/kg),

$[M^{2+}]$ = concentration de métal totale dissous (mol/l),

$[SOH]$ = concentration en sites de surface libres (mol/kg).

Tableau 4.5 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation du plomb, zinc et cadmium sur les sédiments à l'entrée et la sortie du bassin de la Molette: Fe Total particulaire 0,48 et 0,36 mol/kg à l'entrée et à la sortie, pH moyen 6,7.

| | Entrée | | | Sortie | | |
|-------|-------------|------------------------|----------------------|-------------|------------------------|----------------------|
| Métal | β_1^s | β_2^s (mol/l) | K_{SOH} (l/mol) | β_1^s | β_2^s (l/mol) | K_{SOH} (l/mol) |
| Pb | -1,2 | -7,6 | 5,5 | -1,1 | -7,4 | 5,7 |
| Zn | -1,5 | -7,9 | 5,2 | -1,6 | -8,1 | 5,1 |
| Cd | -1,8 | -8,2 | 4,9 | -2,4 | -8,8 | 4,2 |

Tableau 4.6 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation du plomb, zinc et cadmium sur les sédiments à l'entrée et la sortie du bassin de Béquigneaux: Fe Total particulaire 0,76, 0,47 et 0,48 mol/kg à l'entrée 1, à l'entrée 2 et à la sortie, pH moyen 7.

| | Entrée 1 | | | Entrée 2 | | | Sortie | | |
|-------|-------------|------------------------|----------------------|-------------|------------------------|----------------------|-------------|------------------------|----------------------|
| Métal | β_1^s | β_2^s (mol/l) | K_{SOH} (l/mol) | β_1^s | β_2^s (mol/l) | K_{SOH} (l/mol) | β_1^s | β_2^s (mol/l) | K_{SOH} (l/mol) |
| Pb | -2,3 | -9,0 | 4,7 | -1,8 | -8,6 | 5,1 | -1,7 | -8,4 | 5,3 |
| Zn | -1,2 | -7,9 | 5,7 | -1,6 | -8,2 | 5,4 | -1,8 | -8,5 | 5,2 |
| Cd | -0,9 | -7,6 | 6,1 | -3,2 | -9,9 | 3,7 | -1,7 | -8,5 | 5,2 |

Nous observons dans le tableau 4.5 que les constantes apparentes d'équilibre de fixation sur les sédiment à l'entrée et à la sortie du bassin de la Molette sont du même ordre de grandeur; dans le cas du cadmium les constantes sont légèrement plus petites à la sortie qu'à l'entrée; il semblerait que le plomb et le zinc se trouvent dans un état plus proche de l'équilibre dès l'entrée dans le bassin. Dans le cas du bassin de Béquigneaux

nous observons une différence significative entre la première et la deuxième entrée, par contre les valeurs de la deuxième entrée et la sortie sont plus proches sauf pour le cadmium: nous constatons qu'à la sortie les constantes apparentes de fixation des trois métaux sont très proches.

Pour évaluer les constantes apparentes de fixation des métaux par les solides pluviaux, nous les avons comparées avec les constantes β_1^s et K_{SOH} de fixation sur les hydroxydes de fer amorphe publiées par Buffle (1986) (tableau 4.6). Nous observons dans ce tableau que les constantes K_{SOH} des hydroxydes du fer sont considérablement plus grandes que les constantes de fixation du plomb et du cadmium sur les solides de la Molette et de Béquigneaux. Nous avons considéré que la quantité de sites de fixation est égale à la concentration du fer particulaire: ceci signifie que tous les atomes du fer constituent des sites fixateurs, ce qui n'est pas probablement vrai, car le fer peut former des liaisons avec des substances différentes que les métaux; nous avons donc surestimé la concentration totale des sites et par conséquent nous avons obtenu des constantes 10^4 à 10^5 fois plus petites. En ce qui concerne la constante β_1^s , nous avons obtenu à la Molette et à Béquigneaux des constantes plus importantes que celles avec des hydroxydes de fer amorphe. Nous avons considéré dans ces constantes β_1^s que la fixation des métaux est effectuée par l'échange d'un proton, néanmoins dans la fixation des métaux sur les hydroxydes de fer la quantité des protons relargués est variable, et dépend du protocole expérimental utilisé pour effectuer la détermination, en particulier la quantité et le type du sel de fer utilisé pour préparer les hydroxydes, la force ionique, le temps de contact (Dzombak & Morel, 1989). En conclusion il est très difficile de comparer les valeurs de nos constantes avec celles obtenues avec des solides purs.

D'autre part, Bourg (1983) a déterminé les valeur β_1^s pour les sédiments de la Meuse et de l'estuaire de la Gironde. Bourg a déterminé la concentration en sites de surface des sédiments de la Meuse (1,3 mol/kg) et la surface spécifique (4 m²/g), pour la Gironde il a fait l'hypothèse que les surfaces de particules de la Meuse et l'estuaire de la Gironde sont similaires et que la densité des sites est la même, il a envisagé une relation directe entre la concentration en sites de surface (mol/kg) et la surface spécifique (m²/g), et calculé une concentration en sites de surface des sédiments de l'estuaire de la Gironde de 11,4 mol/kg. Le tableau 4.7 montre les valeurs de β_1^s ainsi calculés. Nous constatons que la concentration en sites des sédiments de la Molette et de Béquigneaux sont: de deux à trois fois inférieures à ceux de la Meuse et 22 fois moins par rapport à ceux de la Gironde.

Tableau 4.7 Logarithme décimal des constante apparentes d'équilibre de fixation (K_{SOH} et β_1^s) du plomb, zinc et cadmium sur des hydroxydes de fer amorphe et sur des sédiments de la Meuse et de l'estuaire de la Gironde (d'après Buffle, 1988 et Bourg, 1983).

| Métal | Hydroxydes du Fe amorphe K_{SOH} (l/mol) | β_1^s | La Meuse β_1^s | Estuaire de la Gironde β_1^s |
|-------|--------------------------------------------------|-------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Pb | 11,1 | -3,8 | -1,7 | 0,85 |
| Zn | - | - | -3,6 | -1,3 |
| Cd | 9,8 | -4,9 | -3,7 | -1,5 |

Si nous comparons les constantes apparentes de fixation (β_1^s) de sédiments des bassins de la Molette et de Béquigneaux avec celles obtenues avec les échantillons de la Meuse et la Gironde, nous observons que:

* les sédiments de la Meuse présentent des constantes conditionnelles 100 à 1000 fois plus faibles pour les trois métaux que celles calculées à la Molette et Béquigneaux, sauf pour le plomb où on observe des valeurs très voisines,

* les sédiments de la Gironde présentent des constantes conditionnelles de fixation des métaux du même ordre de grandeur que celles MES en entrée et sortie des

bassin de la Molette et Béquigneaux.

Malgré les 4 hypothèses posées pour ces évaluation de constantes de fixation de métaux par les MES et sédiments pluviaux, nous obtenons donc des valeurs de β_1^s semblables à celles mesurées par Bourg (1983) en milieu estuarien.

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 4.6.1 Schindler et al. (1976) et Balisterieri (1981) ont trouvé une relation entre les constantes apparentes d'équilibre de fixation de métaux et les constantes de formation d'hydroxydes dissous (K_{MOH}). La figure 4.16 montre le graphique de corrélation entre les constantes apparentes de fixation, K_{SOH} et β_1^s des métaux sur les solides de la Molette et les constantes de hydrolyses des hydroxydes dissous (K_{MOH}). Nous constatons une bonne corrélation linéaire entre le logarithme des constantes de fixation calculées et le logarithmes des constantes de formation d'hydroxydes dissous (Fig. 4.16). Néanmoins la pente de la droite de corrélation est plus petite que celle rapporté par Bourg (1983) pour la fixation du plomb, zinc et cadmium sur hydroxydes de fer amorphes (pente de 0,56): la présence de la matière organique et d'autres constituants minéraux des sédiments pluviaux sont peut-être à l'origine de ces différences.

Nous avons calculé les constantes de fixation de métaux en utilisant la concentration en sites de la matière organique. Nous avons considéré la matière volatile comme synonyme de matière organique. Pour calculer la concentration totale en sites nous avons utilisé 2 et 4 mol de sites/kg de matière organique de sols (Bourg, 1983) (Tableau 4.8).

Tableau 4.8 Logarithme décimal des constantes apparentes d'équilibre de fixation du plomb, zinc et cadmium sur la matière organique des sédiments à l'entrée du bassin de la Molette (0,33 kg de matière organique/kg de sédiment, pH moyen 6,7).

| [sites] | 2 mol de sites/kg mat. org. | | | 4 mol de sites/kg mat. org. | | |
|---------|-----------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|
| Métal | β_1^s | β_2^s (mol/l) | K_{SOH} (l/mol) | β_1^s | β_2^s (mol/l) | K_{SOH} (l/mol) |
| Pb | -1,3 | -7,7 | 5,4 | -1,6 | -8,0 | 5,1 |
| Zn | -1,7 | -8,0 | 5,0 | -1,9 | -8,4 | 4,7 |
| Cd | -1,9 | -8,3 | 4,7 | -2,2 | -8,7 | 4,4 |

Nous observons que les constantes de fixation des métaux sur la matière organique et sur le fer des sédiments sont du même ordre de grandeur. Dans le tableau 4.10 nous avons rassemblé les valeurs des constantes de fixation (K_{SOH}) de métaux sur des matières organiques extraites de différents types de solides naturels (Buffle, 1988).

Tableau 4.10 Constantes de fixation de métaux, K_{SOH} , sur la matière organique extraite de différents solides (d'après Buffle, 1988).

| Solide | pH | Concentration en sites (mol de sites/kg de m. organique) | K_{SOH} (l/mol) |
|--------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| Plomb sols (AF) rivière | 6 | 1 | 8,3 |
| | 6 | 3,1 | 6,3 |
| | 6,8 | 2,2 | 5,5 |
| | 6,7 | 0,97 | 5,0 |
| | 6,0 | 2,2 | 5,0 |
| | 6,0 | 1,2 | 5,2 |
| marine | | | |

| | | | |
|-------------------------|---|------|-----|
| Zinc | | | |
| lac | 8 | 1,5 | 5,1 |
| sols (AH) | 6 | 2,7 | 4,7 |
| sols (AF) | 5 | 2,1 | 3,6 |
| marine (AF) | 8 | 0,46 | 4,8 |
| tourbe (AF) | 8 | 1,24 | 4,8 |
| (suite du tableau 4.10) | | | |
| Cadmium | | | |
| sols (AF) | 6 | 2,1 | 3,1 |
| sols (AH) | 6 | 2,3 | 3,9 |
| tourbe (AH) | 6 | 2,7 | 3,6 |
| tourbe (AF) | 8 | - | 4,6 |
| marine | 8 | - | 4,7 |
| boues | 8 | 1,2 | 3,5 |

AF: Acide fulvique; AH: acide humique

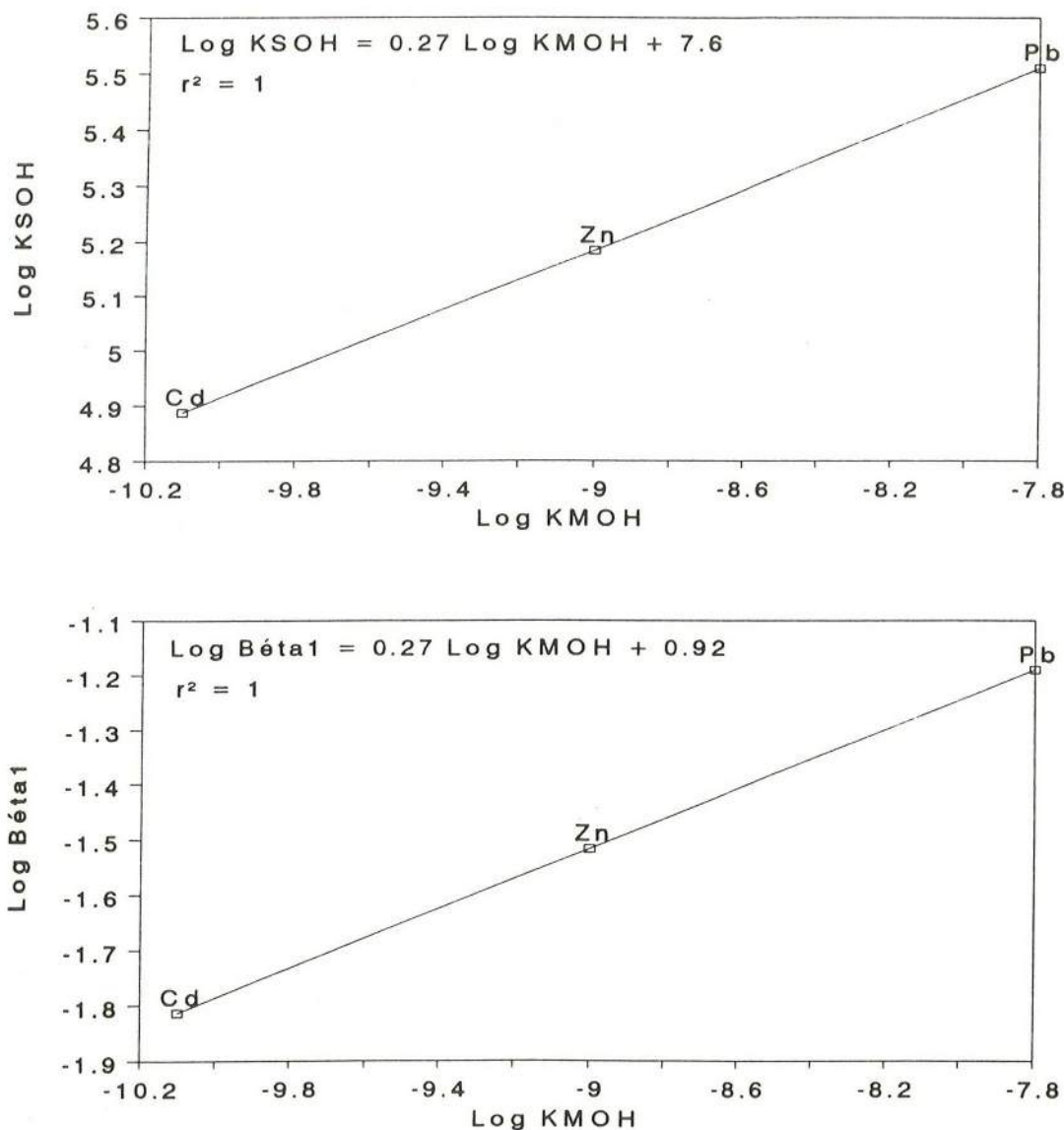
Nous observons dans ce tableau 4.10 que les constantes de fixation du plomb sont plus élevées que celles du zinc et du cadmium. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs que nous avons obtenues à l'entrée du bassin de la Molette.

Considérer que la matière volatile est composé par des acides humiques est loin d'être vrai. En effet, la matière volatile a été déterminée par la perte de masse entre 110 et 550 °C en utilisant de l'acide humique commercial (Aldrich, H1,675-2) nous avons obtenu seulement 30 % de matière volatile dans cet échantillon.

La nature de la matière organique particulaire pluviale est très mal connue; elle provient principalement des émissions des voitures, des huiles de lubrification, des particules atmosphériques, de l'érosion des rues et routes, des produits de dégradations (des plantes, des animaux et des microorganismes). Eganhouse et al. (1981) ont proposé que la matière organique particulaire anthropogénique soit constituée principalement par des hydrocarbures extractibles avec des solvants organiques; par contre la matière organique résiduelle serait constituée par des produits biogéniques provenant des microorganismes, des plantes et des animaux (stérols fécaux).

En conclusion, pour déterminer les constantes conditionnelles de fixation de métaux par les solides pluviaux, il nous semble nécessaire de mesurer expérimentalement la concentration en sites de fixation malgré des inconvénients des protocoles expérimentaux existants et d'évaluer le nombre de protons libérés par métal fixé.

Figure 4.16 Corrélation entre les constantes de fixation des métaux sur les solides du bassin de la Molette (K_{SOH} et β_1^s) et les premières constantes d'hydrolyse d'hydroxydes métalliques dissous ($K_{MOH} = [MOH^+]/[M^{++}][H^+]$).



4.6.5 Solides pluviaux: hypothèse sur le rôle du fer

Les résultats de spéciation des métaux dans la chambre de stockage de Courcelles montrent qu'il n'y a pas beaucoup de différence dans les profils de spéciation du plomb, du zinc et du cadmium. Morrison (1985) a trouvé le même comportement dans les avaloirs: ces sites se caractérisent par des concentrations très fortes en métaux et des concentrations très faibles en solides. Les métaux commencent à précipiter comme hydroxydes ou carbonates et les complexes des oxy-hydroxydes de fer commencent à se former avec les métaux. Les métaux sont liés avec les solides avec des liaisons de faible énergie, à cause du faible temps de contact entre les colloïdes de fer et les cations métalliques et il n'existe aucune absorption spécifique. Les mesures aux rayons X et de magnétisme ont montré que, dans ce site, le fer se trouve sous forme non cristalline, c'est à dire sous forme amorphe qui est plus réactive.

L'augmentation de la concentration des solides, de la quantité des colloïdes du fer liés sur leurs surfaces, et du temps de contact semble conduire en particulier pour le plomb à former des complexes plus résistants aux réactifs chimiques de spéciation: les métaux deviennent donc moins mobiles au cours de leur transport en réseau. Pour les grands orages et dans les collecteurs importants, il y a une très grande augmentation de la concentration des solides transportés, soit apportés par la pluie, soit par suite de la remise en suspension des solides déposés dans les collecteurs. Dans ces conditions les métaux présentent des profils de spéciation plus spécifiques :

- le plomb "migre" vers la fraction résiduelle,
- le cuivre reste dans la fraction oxydable,
- par contre le cadmium et le zinc passent, dans certains cas, de la fraction hydrosoluble et de la fraction échangeable vers la fraction réductible.

Comme nous avons déjà dit dans le paragraphe 4.6.3, les aspects stéréochimiques des réactions des métaux avec les solides sont très importants. Dans le cas des colloïdes du fer, la structure chimique n'est pas bien connue, mais quand on parle des hydroxydes du fer on fait référence aux hydroxydes amorphes. Stumm et Morgan (1981) ont proposé que ces colloïdes soient formés par des réactions de polymérisation. Le fer dans ces polymères se trouve sous forme octaédrique. Schneider (1984) a conclu que probablement ces polymères sont formés par unités de trois atomes de fer. Les colloïdes sont formés par la liaison des unités $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ou $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_4^{6+}$. Les figures 4.17 et 4.18 présentent les structures de ces unités: nous observons que les groupes hydroxyles, -OH, présentent des stéréochimiques différentes et la réactivité de ces groupes vis à vis des métaux sont probablement différents.

Pendant la pluie, les dérivés du fer trouvés dans les aérosols, les poussières et sur les surfaces de ruissellement (toits, bâtiments) sont transformés en polymères d'oxy-hydroxydes de fer. Ces colloïdes peuvent rester en solution ou bien s'associer aux solides. Au début du ruissellement les cations métalliques dissous sont attirés par la surface de ces colloïdes. Nous pensons que la **fraction échangeable** des métaux est probablement la fraction trouvée dans la couche diffuse à proximité de la surface des hydroxydes. La **fraction acido-soluble** serait constituée par la fraction des métaux précipités en formant une phase pure ou bien liée à la surface des polymères d'hydroxydes de fer ou de la matière organique par échange de protons.

Au fur et à mesure que le ruissellement continue, il y a augmentation de la concentration des solides et du pH: dans ces conditions nous pensons que le processus de formation des colloïdes continue. Il est possible que les métaux forment des complexes entre les polymères colloïdaux. Ces métaux constitueraient la **fraction réductible** puisque la réduction du fer ferrique entraînerait leur relargage. Ces hypothèses pourraient être valables pour le zinc, le cadmium et le plomb.

Le cuivre, vu ces propriétés stéréochimiques, forme probablement des liaisons bidentées avec les colloïdes du fer, mais aussi avec la matière organique: la préférence du cuivre pour former des complexes avec la matière organique a été souvent observée: ce sera la raison pour laquelle le cuivre se trouve principalement dans la **fraction**

oxydable.

Le plomb présente un comportement différent. Il peut former différentes types de liaisons avec les surfaces hydroxylées: liaisons simples ou bidentées. Il est le seul métal qui se trouve en proportion importante dans les fractions acido-soluble, oxydable, réductible et résiduelle. Le plomb peut probablement former des précipités acido-solubles ou bien des liaisons simples avec les hydroxydes du fer ou au avec la matières organique, ou bien des complexes bidentés ou tétradentés avec les polymères colloïdaux organiques ou inorganiques: ces types de complexes sont probablement très stables. Leur formation, dans le cas du plomb dépend de la concentration des colloïdes de fer et de la matière organique. Les gros orages transportent une grande quantité de solides et de colloïdes de fer en cours de polymérisation et, dans ces conditions, le plomb peut former des liaisons très stables. Il est possible que le plomb forme ces même type de complexes avec les matériaux constituant les dépôts des canalisations; lors des grands orages, ces dépôts sont remis en suspension et mélangés avec les eaux pluviales et véhiculés vers le milieu naturel. La fraction du plomb associée aux solides de cette forme constituerait la **fraction résiduelle**.

Il est évident que les métaux possèdent des caractéristiques physico-chimiques et des réactivités différentes avec les surfaces des solides. Les liaisons métal-solide proposés par Bourg (figure 4.11) sont générales pour tous les métaux, mais il est possible que certains métaux forment préférentiellement un seule type de liaison. Il existe des expériences qui ont démontré que le cadmium forme des liaisons simples et le plomb des liaisons bidentées avec les hydroxydes de fer:

- * Srivastava et al. (1988) ont mesuré différentes entropies de réaction pour l'adsorption du plomb et du cadmium par les hydroxydes de fer amorphes; l'entropie d'une réaction est une mesure du rangement des atomes composant les produits de la réaction; une valeur d'entropie négative signifie que les composants du produit sont mieux ordonnés; ces chercheurs ont trouvé les entropies de complexation du plomb et du cadmium par les hydroxydes de fer suivants: - 0,137 pour le plomb et -0,076 $\text{kJ}^\circ\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$ pour le cadmium, ce qui signifie que le plomb forme des produits plus ordonnés avec les hydroxydes de fer que le cadmium;
- * Kung et McBride (1989) ont démontré l'existence des liaisons *bidentées* entre le fer amorphe et l'anion p-hydroxybenzoate, en utilisant la spectroscopie à infra rouge à transformée de Fourier.

Ceci démontre que le cadmium forme des liaisons simples et le plomb des liaisons simple mais aussi bidentées. Ces résultats pourraient expliquer pourquoi le plomb dans les grands collecteurs (Morée, le collecteur de Béquigneaux et celui de la Molette) se trouve dans les fractions plus résistantes aux réactifs de spéciation que celles du zinc et du cadmium.

Le temps de contact des métaux avec les sédiments peut modifier leur type de liaison :

- * Miller et Bruckenstein (1974) ont trouvé que le type d'adsorption du plomb, du zinc et du cadmium par les hydroxydes du fer amorphe varie au cours du temps; ils ont constaté que l'adsorption du plomb change: au début de cette expérience d'adsorption, ils ont calculé que 88 % du plomb ajouté était récupéré par échange ionique avec le calcium ou le magnésium, mais après 20 h et avec une forte concentration d'hydroxydes de fer, ils ont récupéré seulement 56 % du plomb ajouté par échange d'ions; ceci signifie qu'avec le temps la force de liaison entre les métaux et les hydroxydes de fer augmente;
- * Hildebrand et Blum (1974) ont réalisé une expérience similaire, mais ils ont obtenu moins de 0,1 % du plomb échangeable avec MgCl_2 , ils proposent que l'adsorption des métaux par les hydroxydes de fer amorphes soit effectuée par

formation de liaisons bidentées, mécanisme b de la figure 4.11.

Ceci signifie qu'il est possible que les liaisons métaux-sédiments deviennent plus stables pendant le parcours des eaux pluviales dans les réseaux d'assainissement ou bien pendant le séjours des dépôts pollués dans les canalisations.

Il faut signaler qu'il existe une relation importante entre les métaux et la matière organique (voir tableau 4.4): ces substances peuvent former des complexes semblables aux complexes entre les métaux et les hydroxydes de fer. Nous pensons que pour des autres composants tel que la matière organique (inerte ou vivante), les argiles ou les oxydes du manganèse les aspect stéréochimiques sont aussi importants: mais leur structure est souvent encore inconnue.

En conclusion, ces réflexions sur les propriétés chimiques et stéréochimiques des métaux suggèrent quelques éléments d'interprétation des profils de répartition du plomb, zinc et cadmium particuliers dans les eaux pluviales. Elles ne permettent cependant pas, faute de caractérisation minérale et organique plus fine de ces solides, d'avancer avec certitude des mécanismes réactionnels valables dans tous les échantillons étudiés.

Figure 4.17 Structure et formation (I à IV) des polymères colloïdaux de $Fe_3(OH)_4^{+}$ (d'après Schneider, 1984).

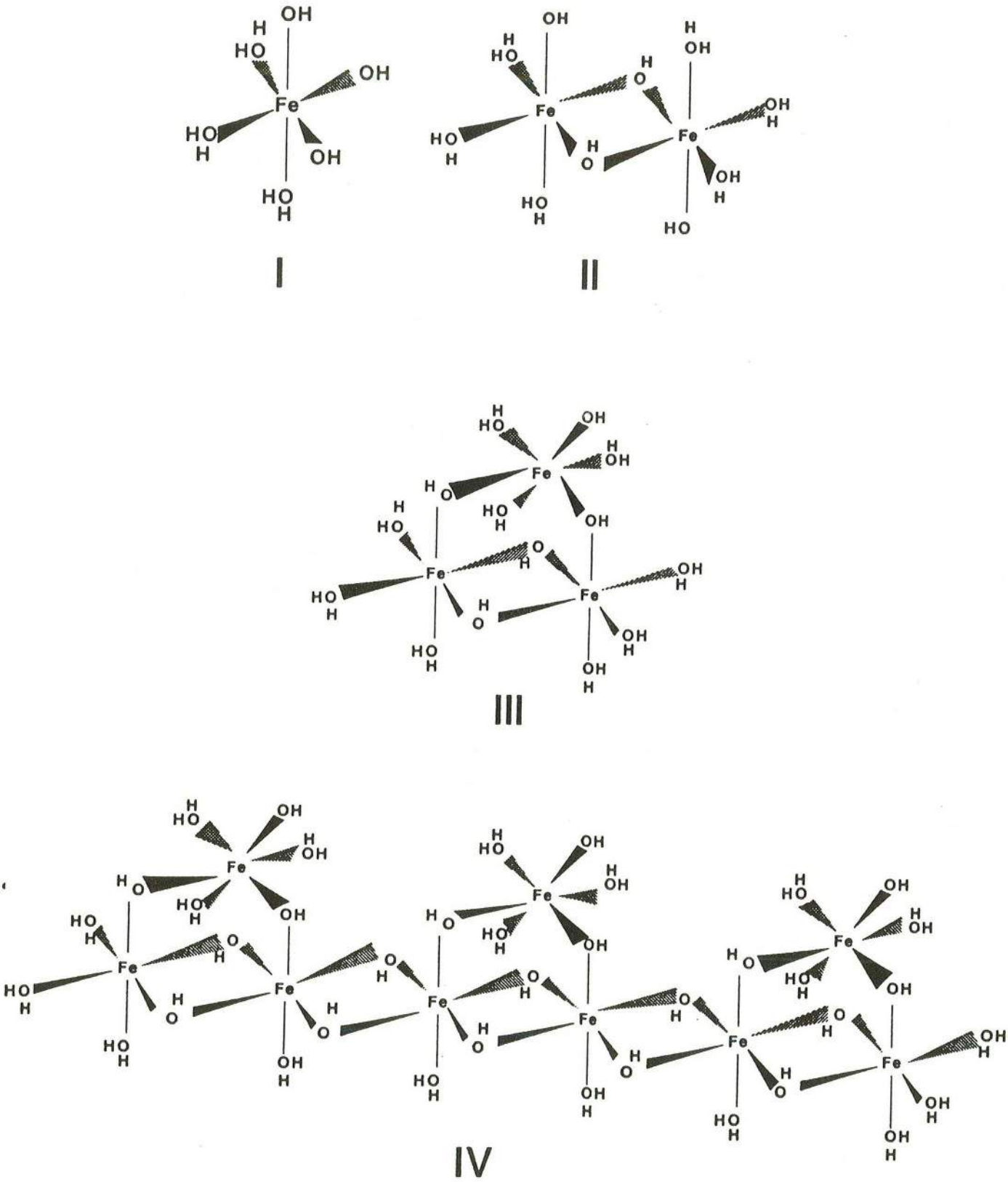
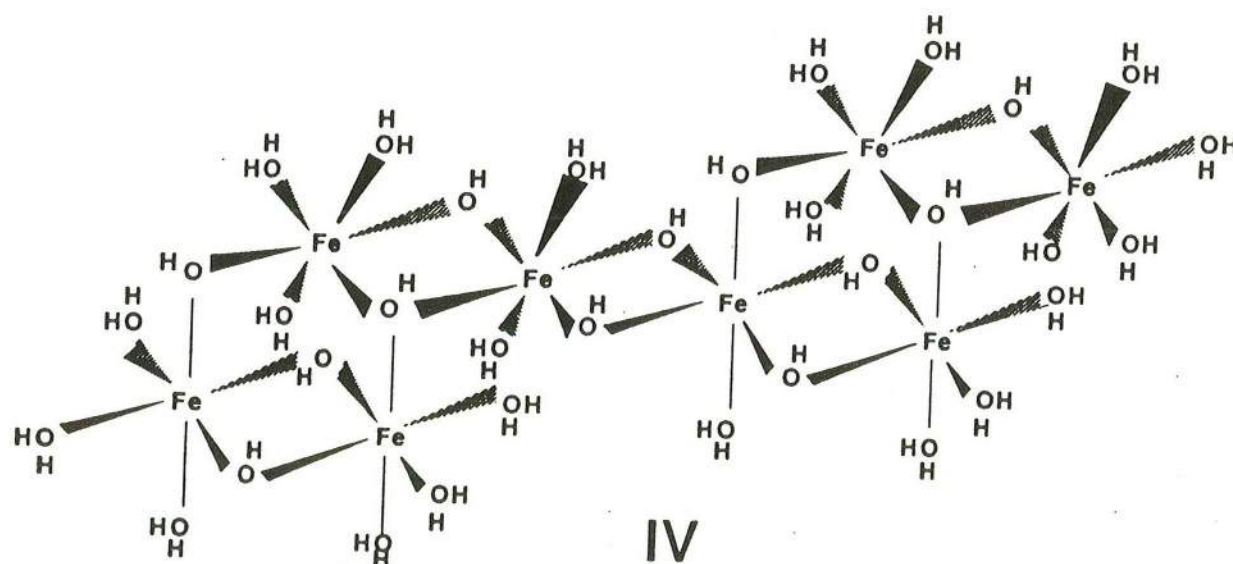
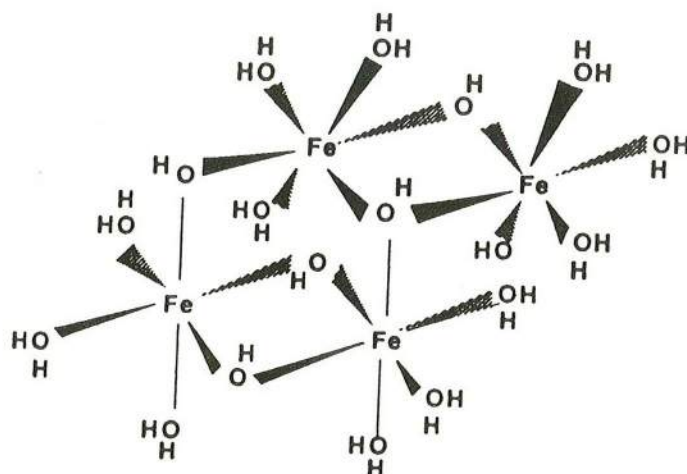
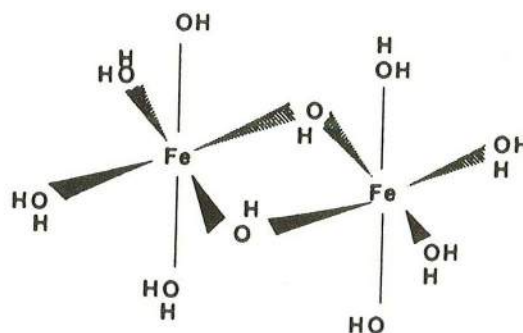
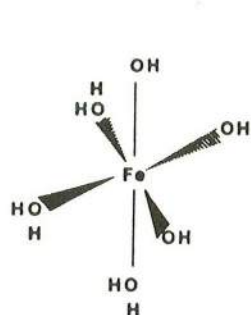


Figure 4.18 Structures et formation (I à IV) des polymères colloïdaux de $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_4^{6+}$ (d'après Schneider, 1984).



CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

74
75
↑ 92
↑ 95
↑ 105
↑ 121
↑ 125
↑ 129
↑ 170
↑ 187
↑ 197
↑ 212

↑ A4
↑ A7

CHAPITRE 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5.1 Conclusions

5.1.1 Pollution des eaux pluviales par les métaux toxiques

Les eaux pluviales véhiculent d'importantes quantités de polluants, principalement des matières en suspension et des micropolluants, en particulier les métaux lourds. Les matières en suspension ont comme origine les poussières atmosphériques, les solides des surfaces imperméabilisées (rues, bâtiments, toits, autoroutes) et les dépôts en réseau d'assainissement. Les métaux lourds trouvés fréquemment dans les eaux pluviales sont le plomb, le zinc, le cadmium, le cuivre, le manganèse et le fer. Les métaux lourds sont transportés vers le milieu naturel sous formes dissoutes et particulaires. La répartition des métaux entre ces deux phases dépend de la quantité des solides et du pH. L'augmentation de ces deux facteurs augmente la concentration des métaux particulaires.

La quantité de métaux rejetée dépend du type d'occupation du sol: ainsi sur le Boulevard Périphérique de Paris, avec une circulation de voitures d'environ 1 million par jour, les solides contiennent des fortes concentrations de plomb, zinc et cadmium. Dans les bassins de retenue de Béquigneaux et de la Molette, les métaux sont transportés principalement sous forme particulaire. Les solides pluviaux étudiés dans ces sites sont classés comme exceptionnellement contaminés (par rapport aux teneurs naturelles proposées par la l'AESN) et dépassent les limites établies en France et à l'étranger pour une utilisation agricole.

5.1.2 Spéciation géochimique des métaux et mobilité

Les résultats de la spéciation des métaux dissous dans ces deux bassins de retenue ont montré que le plomb forme des complexes plus stables que le zinc et le cadmium; ceci signifie que le plomb est moins toxique pour les organismes aquatiques. Par contre le zinc et le cadmium sont plus biodisponibles et en conséquence plus toxiques.

Les résultats de la spéciation des métaux particulaires ont montré que les métaux toxiques présentent différents profils de spéciation: le plomb se trouve principalement dans la fraction résiduelle, le cuivre dans la fraction oxydable et le zinc et le cadmium dans la fraction réductible.

Les métaux particulaires semblent diminuer de mobilité au fur et à mesure qu'ils se déplacent dans le système des eaux pluviales: ils sont beaucoup plus mobiles dans les aérosols et avaloirs que dans les collecteurs. Ainsi le plomb passe de la fraction acido-soluble à la fraction résiduelle. Le cuivre se trouve toujours dans la fraction oxydable. Le zinc et le cadmium se comportent de manière similaire: ils passent tous deux des fractions hydrosoluble et échangeable à la fraction réductible.

Il n'y a pas de différence importante entre les profils de spéciation des métaux dissous et particulaires dans les bassins de retenue en réseau unitaire (La Molette) et en réseau séparatif (Béquigneaux). En temps de pluie, les métaux toxiques dissous et particulaires de réseau unitaire ont donc une mobilité semblable à celle des métaux en réseaux séparatif.

5.1.3 Décantation des eaux pluviales: un moyen efficace mais non parfait

Les bassins de retenue étudiés présentent une capacité d'épuration globale (dissous + particulaire) de 73 % pour le plomb, 81 % pour le zinc et 90 % pour le cadmium. Néanmoins, à la sortie des bassins, il reste encore des quantités non négligeables de métaux dissous et particulaires. On pourrait utiliser les méthodes basées sur l'adsorption des métaux sur matériaux complexants (résines synthétiques ou produits naturels riches en acides humiques par exemple la tourbe) pour traiter le cadmium et le

zinc dissous. Pour le plomb, il sera plus difficile à traiter à cause de son caractère chimiquement stable. Il faudrait un système de filtration, par exemple pour récupérer les particules fines à la sortie des bassins, particules très concentrées en métaux toxiques.

Les solides décantés au fond des bassins ou bien récupérés à leur sortie devront être considérés comme déchets spéciaux. Ils pourraient être traités en milieu acide afin d'éliminer les fractions acides et réductibles des métaux toxiques susceptibles d'être relargués en décharge.

5.1.4 Rôle du fer et de la matière organique dans la fixation des métaux toxiques

Les oxydes et hydroxydes du fer et la matière organique jouent un rôle très important dans la mobilité et le transport des métaux. Ces substances forment des polymères pendant le ruissellement et le transport des eaux pluviales en réseau. Les polymères du fer forment probablement des complexes avec les métaux. Le plomb forme les complexes les plus stables, suivi du cuivre, du zinc et du cadmium.

Malgré une évolution, assez grossière de la quantité de sites de fixation des hydroxydes de fer ou de la matière organique particulaire, les constantes conditionnelles de fixation β_1^s du plomb, zinc et cadmium que nous avons évaluées pour les MES en entrée et sortie des bassins de Béquigneaux et de la Molette en considérant soit la fixation sur le fer particulaire, soit par la matière organique estimée par la teneur en matière volatile, sont assez peu différentes de celles de l'estuaire de la Gironde.

Il est très difficile de conclure de façon définitive sur les résultats de la spéciation des métaux particuliers parce que nous n'avons que peu d'information sur la composition chimique et minérale des solides. Nous proposons cependant une interprétation des résultats de la spéciation des métaux particuliers par la stabilité des complexes des métaux toxiques avec les polymères d'oxy-hydroxyde du fer et avec la matière organique. Les fractions échangeable et acido-soluble seraient principalement constituées de la fraction des métaux localisés dans la couche diffuse proche de la surface hydroxylée des polymères de fer ou bien liée par échange d'ions avec les groupes hydroxyles (attraction électrostatique). La fraction acido-soluble serait constituée par la fraction des métaux précipitée sous forme de carbonates ou d'hydroxydes. La fraction réductible serait interprétée comme la fraction des métaux formant des complexes monodentés avec la surface hydroxylée des polymères de fer de différente stabilité. La fraction oxydable serait la fraction formant des complexes bidentés avec la surface hydroxylée des polymères de fer ou avec la matière organique. Enfin la fraction résiduelle serait la fraction des métaux liée à la surface du solide à travers des complexes tétradentés avec les polymères d'hydroxyde du fer.

5.2 Perspectives

5.2.1 Quantification de la mobilité des métaux toxiques

Les protocoles de spéciation chimique des métaux dissous ou particuliers permet de comparer la mobilité des métaux d'échantillons d'origine différente: c'est donc une méthode relative; néanmoins, pour évaluer la mobilité des métaux nous avons utilisé des conditions de laboratoire (type et concentration des réactifs, temps de contact). En conditions naturelles les mobilités pourraient être différentes. Il est donc important de reprendre ces expériences de relargage en utilisant de l'eau du milieu récepteur, des temps de contact plus longs et des conditions physico-chimiques bien définies (pH, concentration d'oxygène dissous, force ionique, complexant) et proches des conditions rencontrées en réseau ou en rivière. C'est l'approche explorée par Laurent Lebreton et Martin Seidl au L.A.B.A.M. pour quantifier ces phénomènes en réacteur fermé ou à alimentation continue (Programme du S.R.E.T.I.E. sur les sédiments et du PIREN-Seine sur les orages). Il est également nécessaire de mesurer les effets hydrodynamiques sur la mobilisation de métaux: du fait de turbulences et de

désagrégation des particules, nous pourrions assister à des relargages de quantités non négligeables de métaux. Anne-Laure Bussy a ainsi quantifié au L.A.B.A.M. et à l'Urban Pollution Research Centre (U.P.R.C.) de l'Université du Middlesex l'effet de brassages séquencés ou continus de sédiments pluviaux sur les relargages de métaux dissous. La méthode de spéciation pourrait cependant être utilisée pour quantifier les fractions qui sont mobilisées lors de ces expériences en réacteur.

L'utilisation des bio-indicateurs (macroinvertébrés, plantes) accompagnée de mesures de spéciation de métaux toxiques dissous et particulaires et de paramètres physiologiques (température, âge, nutriments) devrait beaucoup aider à comprendre les mécanismes d'absorption des métaux par les organismes végétaux et animaux et à confirmer l'importance des fractions libres et labiles des métaux dissous et échangeable et acido-soluble des métaux particulaires dans les phénomènes de bioaccumulation et biotoxicité de ces métaux. Après la mise en place de cette technologie de bio-indicateurs et des premiers essais réalisés sur l'Orge par Marc Debost et Denis Rousselet (L.A.B.A.M. et Laboratoire de Biologie des Sols et des Eaux-LBSE dirigé par Evelyne Garnier-Zarli, professeur), une campagne d'essais est menée actuellement par Sylvie Fraboulet pour tenter d'évaluer l'impact des rejets pluviaux urbains en Seine (Programme PIREN-Seine, groupe 4: Orages).

5.2.2 Caractérisation des solides pluviaux urbains

Il semble indispensable de mieux caractériser la composition chimique et minérale des solides pluviaux. Nous avons proposé que les polymères des hydroxydes de fer soient les principaux adsorbants des métaux par les solides: il faudrait vérifier cette hypothèse à l'aide de méthodes indépendantes de caractérisation des sédiments et MES pluviaux (spectroscopie infrarouge, à résonance magnétique nucléaire, et diffraction des rayons X). D'autre part il est nécessaire de déterminer la concentration en sites de surface (par échange de ions ou par calorimétrie) et la surface spécifique des solides pluviaux: ceci permettrait de déterminer les constantes d'équilibre et les cinétiques de fixation et relargage de métaux des solides urbains comme les particules de goudron ou de pneus, les aérosols et les matériaux de construction et d'ainsi pouvoir modéliser les réactions d'équilibre dissous-particulaires avec des programmes de résolution d'équilibres et de cinétiques multiples du type de ceux développés par Jean-Marie Mouchel au C.E.R.G.R.E.N.E.-E.N.P.C.-E.N.G.R.E.F. (Programme CINEQ).

Nous avons proposé que la polymérisation des hydroxydes du fer *in situ* soit responsable de l'évolution de l'adsorption des métaux. Il serait important de suivre la composition des solides pluviaux au cours de leur trajet en réseaux, lors d'un événement pluvial particulier depuis la pluie jusqu'au milieu naturel. Nous pourrions utiliser la spéciation des métaux particulaires pour suivre les espèces chimiques que les particules fixent et relargent pendant tout le trajet de la surface jusqu'au milieu récepteur.

La matière organique est un des composants des solides pluviaux sur lesquels nous avons très peu d'information. Les études en rivières ont montré que les acides humiques et certains produits organiques synthétiques comme le NTA (acide nitrile tétraacétique) sont des agents complexants puissants des métaux. Ces substances peuvent participer à la fixation des métaux et à d'autres phénomènes tel que l'agglomération des particules. Dans le cas des eaux pluviales il existe quelques travaux sur l'évaluation des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, des polychlorobiphényles et d'autres micropolluants organiques; néanmoins, il reste encore une proportion importante des matières organiques particulaires sur lesquelles nous n'avons aucune information: leur caractérisation et quantification nous paraît donc indispensable.

5.2.3 Traitement des eaux pluviales

En ce qui concerne les méthodes de traitement, l'utilisation des bassins de retenue ou autres méthodes de stockage se révèlent très efficaces, mais ces méthodes demandent de grandes surfaces qui ne sont pas toujours faciles à trouver; de plus ces ouvrages demandent un entretien fréquent sans lequel ils perdent toutes leurs

performances. Ces méthodes de traitement seraient incomplètes si le traitement des solides décantés n'était pas envisagé: il faut en effet souligner que ces solides sont très chargés en métaux et que leur utilisation agricole est exclue. Il est nécessaire d'évaluer des méthodes de traitement pour ces solides:

- * le *traitement acide*, en colonne ou en pot, pourrait être une méthode pour diminuer la quantité des métaux dans les solides pluviaux,
- * le *traitement biologique* pourrait être une méthode intéressante, mais il faut signaler que la plus grande partie de la matière organique dans les eaux pluviales est non biodégradable: il serait donc important d'évaluer l'efficacité d'épuration des bactéries spécifiques vis-à-vis de la matière organique urbaine et des métaux toxiques.

D'autre part, il a été évoqué la possibilité de traiter une partie des eaux pluviales dans les station d'épuration: il serait important d'étudier le comportement des pollutions dissoutes et particulaires en pilote pour évaluer cette possibilité de traitement, car les matières organiques non-biodégradables et les métaux toxiques pourraient diminuer l'efficacité de cette méthode.

5.2.4 Prévention des pollutions métalliques des eaux pluviales

En ce qui concerne les mesures qu'on peut prendre pour réduire la pollution métallique dans les eaux pluviales, il en existe toute une série:

- * meilleur contrôle les produits utilisés contre le verglas des routes,
- * suppression des rejets de produits chimiques dans les rues,
- * réduction de la pollution atmosphérique dont les polluants ou les produits de leur transformations dans l'atmosphère se retrouvent finalement dans les eaux pluviales,
- * développement de l'utilisation des méthodes de stockage (zone verte, chaussées poreuses, bacs de stockage dans les immeubles collectifs, bassins de retenue) pour diminuer les pointes de débit et favoriser la décantation,
- * aménagement des stations d'épurations pour traiter les eaux pluviales.

5.2.5 Quel avenir pour la recherche sur les eaux pluviales?

Les études sur les eaux pluviales sont très onéreuses car elles doivent être conduites en partie sur site naturel et à des moments imprévisibles: il faut trouver des moyens de financement pour la recherche fondamentale dans le domaine des eaux pluviales. La participation des citoyens est de plus en plus indispensable pour réduire les impacts des eaux pluviales dans le milieu naturel. Une redevance pourrait être une source de financement qui pourrait d'une part financer la recherche fondamentale et d'autre part développer des méthodes de traitement. La participation de la collectivité est essentielle pour atteindre à un équilibre entre la ville et son environnement naturel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AESN (1989) Pollutions apportées par les rejets urbains en temps de pluie, Commission des programmes et Perspectives, 42 p.
- Azcue P.J.M., Pfeiffer W.C., Fizman M. & Malm O. (1988) Heavy metal removal by different treatment plants, in Rio de Janeiro state, Brazil, **Environmental Technology Letters**, 9 : 429-436.
- Artières O. (1987). Les dépôts en réseau d'assainissement unitaire. **Thèse de doctorat** n°267, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 214 p.
- Astruc A., Astruc M., Beguin S. & Mericam P. (1979) Qualité chimique des eaux de ruissellement d'une ville moyenne, **T.S.M.-l'Eau**, 74ème année (2) : 79-85.
- Astruc M., Lecomte J. & Mericam P. (1981) Evaluation of methods for speciation of heavy metals in water, **Environ Tech. Lett.**, 2 : 1-8.
- AVCO Economic Systems Corporation. (1970) Storm water pollution from urban land activity, U.S. EPA, **Environmental Protection Technology Series**, Rapport EPPA R2-72-081, EPA Washington D.C., 342 p.
- Bachoc A. & Thévenot D.R. (1987) Quels outils pour quelle dépollution? Perspectives de la recherche. Journées Nationales des 11 et 12 Juin 1987. Atelier n° 2. Dépollution des eaux pluviales, R.E.S.E.A.U. Ile -de-France, 93 p.
- Balistrieri M.M., Brewer P.G. & Murray J.W. (1981) Scavenging residence time and surface chemistry, **Deep Sea Res.**, 28A: 101-121.
- Barica J. & Armstrong F.A.J. (1971) Contribution by snow to the nutrient budget of some small northwest Ontario lakes, **Limnol. Oceanogr.**, 16 : 891-899.
- Bascombe A. (1988) Biological monitoring of benthic invertebrates for assessment of heavy metal pollution in urban rivers, **Rapport de recherche n° 11**, Urban Pollution Research Centre, Middlesex Polytechnic, 129 pages.
- Beamish R.J. (1976) Acidification of lakes in Canada by acid precipitations and the resulting effects on fishes, **Water Air Soil Pollut.**, 6: 501-514.
- Beckwith P.R., Ellis J.B., Revitt D.M. & Oldfield F. (1986) Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediments, **Phys. Earth Planet. Inter.**, 42 : 67-75.
- Bedient P.B., ASCE A.M., Lambert J.L. & Machado P. (1980) Low flow and stormwater quality in urban channels, **Journal of The Environmental Engineering Division**, EE2 : 421-436.
- Bennett E.R., Linstedt K.D., Nilsgard V., Battaglie G.M. & Pontius F.W. (1981) Urban snowmelt - characteristics and treatment, **Journal WPCF**, 53 (1) : 119-125.
- Bergue J.M. & Merienne D. (1984) Prélèvement et analyse des poussières atmosphériques, **Bulletin de Liaison du Laboratoire des Ponts et Chaussées**, Bulletin n° 131 : 95-108.
- Bertru G. (1977) Composition chimique des eaux de pluie et de quelques ruisseaux bretons du Sud - Finistère, **Ann. Hydrobiol.**, 17 (1) : 99-110.

- Bauer W., Blumberg D. & Schnitzlein M. (1984) Voruntersuchungen zur Entschlammung des innerstädtischen Mischsietnetzes Hamburgs, **Korrespondenz Abwasser**, 12/84, 31 Jahrgang : 1058-1062.
- Bourg 1979) Spéciation chimique des métaux traces dans les systèmes aquatiques, **Journal Français d'Hydrologie**, fasc. 3, n° 30 : 159-164.
- Brilhante O.M. (1990) Magnétisme et diagnostic de la pollution particulaire métallique dans l'environnement, **These de Doctorat**, Université Paris XII-Val de Marne, 234 p.
- Bryan E.H. (1970) Quality of stormwater drainage from urban land areas in North Carolina, **Water Resources Res. Inst.**, Rep. n° 33. Dept. of Civil Eng. Duke Univ. Durham N.C., 276 p.
- Buffle J. (1986) Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 692 p.
- Buser J.D. & Graf F. (1955) Differenzierung von Mangan (II)-Magnanit und δ -MnO₂ durch Oberflächenmessung nach Brunauer-Emmet-Teller, **Helv. Chim. Acta**, 38: 830-842.
- Bussy A.L. (1991) Heavy metal release from urban runoff sediments under simulated storm conditions, **Report 12**, Urban Pollution Research Centre.Middlesex Polytechnic (U.K.)-Laboratoire de Bioélectrochimie et d'Analyse du Milieu. Université Paris XII-Val de Marne (France), 51 p.
- Chebbo G., Bonnefois J. & Bachoc A. (1990) Caractérisation des solides transférés dans le bassin de retenue "Béquigneaux", Rapport N° 402.1, Lyonnaise des Eaux Bordeaux, CERGRENE-Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 57p.
- Chester R. & Hugues M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, **Chem. Geol.**, 2: 249-262.
- Chesterikoff A., Chevreuil M., Lecolle P., Gerdeaux D. & Testard P. (1981) Ecologie du Lac de Créteil (Val-de-Marne). Institut d'Hydrologie et de Climatologie - Centre Hydrobiologique pour l'Aménagement des Lacs Urbains Tempérés. Laboratoire de Ecologie - Département du Val-de-Marne, 79 p.
- Ciattaglia L. (1979) Dati di analisi chimiche delle precipitazioni nella rete italiana per il controllo del inquinamento atmosferico "di fondo", **Revista di Meteorologia Aeronautica**, XXXIX (2) : 175-177.
- Cottet J. (1980) La pollution des eaux pluviales en zone urbaine, **Travail de Fin d'Etudes**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 135 p.
- Dannecker W., Stechmann R. & Au M. (1990) Substances load in rainwater runoff from different streets in Hamburg, **Sci. Total Environ.**, 93: 385-392.
- Davies R.B., Bailey J.H. & Norton S.A. (1977) Decrease in the pH of lakes in Maine, probably a results of acid precipitation, **Abstr. SIL-Congr.**, Copenhagen, 57p.
- Davis J.A. & Leckie J.O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxide, **Environ. Sci. Technol.**, 12: 1309-1315.
- D.D.E. - 93. (1984) Etude de cinq principaux rejets pluviaux en Marne. Rapport de Synthèse, D.D.E.-93 - A.F.B.S.N. - L.R.E.P. - L.R.O.P., 117 p.

- D.D.E.S.S.D. & I.R.C.H.A. (1974) Etude de l'autoépuration d'un bassin de retenue. Direction Départementale de l'Equipement de la Seine-Saint-Denis - Institut National de la Recherche Chimique Appliquée. 94 p.
- D.D.E.S.S.D. (1977) Les retenues d'eau pluviale. Etude comparative : caractéristiques chimiques et biologiques de cinq bassins de retenue, Direction Départementale de l'Equipement de la Seine-Saint-Denis, 105 p.
- D.D.E.S.S.D. (1977) Ferme de Savigny. Direction Départementale de l'Equipement de la Seine-Saint-Denis - Agence Financière de Bassin Seine-Normandie - Laboratoire Régional de l'Est Parisien, 15 p.
- D.D.E.S.S.D. (1986) Dépollution des eaux pluviales. Etude préliminaire à la restructuration du bassin de rétention des Brouillards à Dugny, D.D.E.S.S.D. - A.F.B.S.N. - S.I.P.A.A.P., 112 p.
- D.D.S.S.D (1987) Les surverses de réseaux unitaires. La Molette, Rapport, 64 p.
- De Filippi J.A. & Shih C.S. (1971) Characteristics of separated storm and combined sewer flows, **Journal WPCF**, 43 (10) : 2033-2058.
- Desbordes M. (1985) Bilan des études et recherches sur la pollution du ruissellement pluvial urbain dans les pays de l'Europe et de l'Ouest et de l'Amérique du Nord, Laboratoire d'Hydrologie Mathématique, U.S.T. du Languedoc. Montpellier Secrétariat Permanent du Plan Urbain, 89 p.
- Deutsch J.C., Bachoc A., Guichard M.A., Chebbo G., Flores-Rodriguez J., Thévenot D.R., Lebreton L. & Bussy A.L. (1990) For a new control of urban stormwater, **Actes du Colloque La Gestion de l'Eau**, Presses de l'Ecole de Ponts et Chaussées, 53-67.
- Doyen L. (1990) Dépollution par décantation. La Molette, Rapport intermédiaire, Département Seine Saint-Denis. Direction de l'Eau et de l'Assainissement. Division Hydrologie Urbaine Opérationnelle, 52 p.
- Dutka M.R. (1987) Chemical mechanism of heavy metal transport in water of Mala Panew and Brynica rivers (Silesia, Poland), **Pol. Arch. Hydrobiol.**, 34: 7-23.
- Dzombak D.A. & Morel F.M.M. (1989) Surface complexation Modeling. Hydrous ferric oxide, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 376 p.
- Ebbert J.C. & Wagner R.J. (1987) Contributions of rainfall to constituent loads in storm runoff from urban catchments, **Water Resources Bulletin**, 23 (5) : 867-871.
- Edgington D.H. & Callender E. (1970) Minor element geochemistry of lake Michigan ferromanganese nodules, **Earth Planet Sci. Lett.**, 8: 97-100.
- Ellis J.B. (1976) Sediments and water quality of urban storm water, **Water Services**, 80 : 730-734.
- Ellis J.B. & Revitt D.M. (1982) Incidence of heavy metals in street surface sediments : solubility and grain size studies, **Water, Air, and Soil Pollution**, 17: 87-100.
- Ellis J.B., Revitt D.M., Shutes R.B. & Bascombe A.D. (1990) The ecotoxicological impact of heavy metals in storm sewer overflows, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, Osaka, Japon, 439-444.
- Engler R.M., Brannon J.M. & Rose J. (1974) A practical selective extraction procedure for sediment characterization, **16th Meeting ACS**, Atlantic City, USA, 17 p.

- Etcheber H. (1978) Etude de la répartition et du comportement de quelques oligo-éléments métalliques (Zn, Pb, Cu et Ni) dans le complexe fluvio-estuarien de la Gironde, **Thèse 3ème cycle**, n° 1455, Université de Bordeaux I, 209 p.
- Faucon N. (1987) Fixation des métaux lourds (plomb et cadmium) sur deux sédiments côtiers: estuaire de la Canche, Port Dunkerque. Influence du pH et du potentiel d'oxydo-réduction, **Thèse de Doctorat**, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 218 p.
- Feick G., Horne R.A. & Yeaple D. (1972) Release of mercury from contaminated fresh water sediments by runoff of road deicing salt, **Science**, 175: 1142-1143.
- Field R., Struzeski E.J., Masters H.E. & Tafuri A.N. (1974) Water pollution and associated effects from street salting, **Journal of the Environmental Division**, 10473 (EE2) : 459-477.
- Figura P. & McDuffie B. (1979) Use of chelex resin for determination of labile trace metal fractions in aqueous ligand media and comparaison of the method with anodic stripping voltammetry, **Anal. Chem.**, 51 (1) : 120-125.
- Figura P. & McDuffie B. (1980) Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and chelex column and batch methods, **Anal. Chem.**, 52 : 1433-1439.
- Fletcher I.J. (1981) Quality of urban stormwater runoff : an appraisal of the role of gully pot liquors, Unpublished **PhD Thesis**, Trent Polytechnic, Nottingham.
- Florence T.M. & Batley G.E. (1977) Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium et zinc, **Talanta**, 24 :151-158.
- Florence T.M. & Batley G.E. (1980) Chemical speciation in natural waters, **CRC Crit. Rev. Anal. Chem.**, 9 : 219-296.
- Florence T.M. (1982) The speciation of trace elements in waters, **Talanta**, 29: 345-364
- Florence T.M., Lumsden B.G. & Fardy J.J., (1983). Evaluation of some physico-chemical techniques for the determination of the fraction of dissolved copper toxic to the marine diatom *Nitzschia Closterium*, **Anal. Chim. Acta**, 151: 281-295.
- Florence T.M. (1986) Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: A review, **Analyst**, 111: 489-502.
- Flores-Rodriguez J. & Thévenot D.R. (1988) Etude de spéciation chimique des métaux lourds dans les eaux pluviales: Toxicité et Traitabilité. Etude de faisabilité, U.P.V.M.-R.E.S.E.A.U.-C.O.N.A.C.Y.T, 84 p.
- Förstner U. (1977) Metal concentration in freshwater sediments-natural background and cultural effects, Proceedings **International Symposium on Interactions between Sediments and Fresh Water**, Amsterdam, Hollande, 94-103.
- Förstner U. & Wittmann H. (1981) Metal Pollution in the aquatic environment, deuxième édition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 486 p.
- Fripiat J.J. & Gastuche M.C. (1952) Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec des oxydes de fer trivalent, **Publ. Inst. Natl. Etudes Agron. Congo Belge**, 54: 7-35.
- Gadde R.R. & Laitinen H.A. (1973) Study of the sorption characteristics of synthetic hydrous ferric oxide, **Environ. Lett.**, 5: 223-228.

- Galloway J.N., Schofield C.L., Yost E. & Likens G.E. (1976) Influence of acid precipitation on the water and sediment geochemistry of Adirondack Mountain lakes, **Abstr. 39th Ann. Meeting ASLO**, Savannah, 41 p.
- Gambrell R.P., Khalid R.A. & Patrick W.H.Jr. (1980) Chemical availability of mercury lead and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxydation reduction conditions, **Env. Sci. Techn.**, 14 (4) : 431-436.
- Garnier J.M., Martin J.M., Mouchel J.M. & Thomas A.J. (1991) Surface reactivity of the Rhône suspended matter and relation with trace elemnt sorption, **Marine Chemistry**, 36: 267-289
- Gibbs R. (1973) Mechanisms of trace metal transport in rivers, **Science**, 180: 71-73.
- Giroud S. (1984) Les métaux dans les sédiments : Analyse par spéciation chimique et comportement en fonction de divers paramètres, Synthèse bibliographique. CEMAGREF, Groupement de Lyon, Division Qualité des Eaux, Pêche et Pisciculture, Ministère de l'Agriculture, 39 p.
- Golterman H.L., Sly P.G. & Thomas R.L. (1984) Study of the relationship between water quality and sediment transport, A contribution to the International Hydrological Programme. **Technical Papers in Hydrology**, n° 26. UNESCO, 231p.
- Grange D. & Deutsch J.C. (1986). Qualité des eaux de pluie : comparaison des flux polluants avant et après ruissellement. Société Hydrotechnique de France. XIXèmes. Journées de l'Hydraulique, L'impact des activités humaines sur les eaux continentales, Question n° II: II.2.1-II.2.5.
- Grange D., Pescheux F. & Rollin C. (1983) Pollution des eaux de pluie. Synthèse bibliographique. Laboratoire Régional de l'Ouest Parisien, Ministère de l'Urbanisme et du Logement, 32 p.
- Grobler D.C. & Davies E. (1981) Sediments as a source of phosphates : A study of 38 impoundment, **Water**, 7: 54-60.
- Gupta S., Mehrotra I. & Vir-Singh O. (1990) Simultaneous extraction scheme: a method to characterise metal forms in sewage sludge, **Environmental Technology**, 11: 229-238.
- Gutekunst B. (1989) Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Silhaut, **Wasser Abwasser**, 130 (9): 456-462.
- Guy R.D. & Kean A.R. (1980) Algae as a chemical speciation monitor. I. A comparison of algal growth and computer calculated speciation, **Wat. Res.**, 14 : 891-899.
- Hamilton R.S., Revitt D.M., Warren R.S. (1984) Levels and physico-chemical associations of Cd, Cu, Pb and Zn in road sediments, **Sci. Total Environ.**, 33: 59-74.
- Harrison R.M., Laxen D.P.H., Wilson S.J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils, **Environmental Science et Technology**, 15(11): 1378-1382.
- Hemain J.C. (1987) La pollution des eaux pluviales de quoi parle t'on ?, RESEAU. Journées Nationales des 11 et 12 Juin 1987, Atelier n° 2, 1-12.
- Hemm J.D. (1964) Deposition and solution of manganese oxides, **U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap.**, 1167-B, 42.

- Hendry C.D. & Brezonik P.L. (1980) Chemistry of precipitation at Gainesville, Floride, **Environmental Sciences and Technology**, 14 (7) : 843-849.
- Herremans L. (1990) Impact of rainwater problems on supplying water, **Actes du Colloque La Gestion de l'Eau**, Presses de l'Ecole de Ponts et Chaussées, 96-99.
- Hildebrand E.E. & Blum W.E. (1974) Lead fixation by clay minerals, **Naturwissenschaften**, 61: 169-170.
- Hite R.A. & Lopez-Avila V. (1980) Sedimentary accumulation of industrial organic compounds discharged into river system. Contaminants and Sediments. Vol. I. Fate and Transport, case studies, modelling, toxicity. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 250p.
- Horowitz A.J., Rinella F.A., Lamothe P., Miller T.L., Edwards T.K., Roche R.L. & Rickert D.A. (1990) Variations in suspended sediment and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections, **Environ Sci. Technol.**, 24: 1313-1320.
- Hviteved-Jacobsen T., Yousef Y.A., Wanielista M.P. & Pearce D.B. (1984) Fate of phosphorus and nitrogen in ponds receiving highway runoff, **The Science of the Total Environment**, 33 : 259-270.
- I.R.H. (1981) Analyse et essais de traitabilité des boues provenant de bassins de rétention d'eaux pluviales, Institut de Recherche Hydrologique - D.D.E.S.S.D., 33 p.
- Irving H. & Williams R.J.P. (1948) Order of stability of metal complexes, **Nature**, 162: 746-747.
- James R.O. & Healy J.K. (1972) Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxides-water interface. I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems, **J. Colloid Interface Sci.**, 40: 42-52.
- James R.O. & Healy J.K. (1972) Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxides-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption, **J. Colloid Interface Sci.**, 40: 65-81.
- Jonasson I.R. (1977) Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability. In: The fluvial transport of sediment-associated nutrients and contaminants, IJC/PLUARG, Shear H. & Watson A.E.P. (eds), Windsor, Ont., Canada, 255-271.
- Kennedy V.C. & Zellveger G.W. (1974) Filter pore size effect on the analysis of Fe, Mn and Ti in water, **Wat. Res.**, 10 (4): 785-790.
- Kharkar D.P., Turekian K.K. & Bertine K.K. (1968) Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 32: 285-298.
- Klei H. (1982) Die Beschaffenheit der Niederschlagsabflüsse von Autobahnen, **Wasserwirtschaft**, 77 (2) : 37-43.
- Klerks, P.L. & Weis J.S., (1987). Genetic adaptation to heavy metals in aquatic organisms : A review, **Environmental Pollution**, 45 : 173-205.
- Kluesener J.W. & Lee F.G. (1974) Nutrient loading from a separate storm sewer in Madison, Wisconsin, **Journal WPCF**, 46 (5) : 920-936.

- Kosta L. (1982) Contamination as a limiting parameter in trace analysis, **Talanta**, 29: 985-992.
- Krauskopf K. B. (1967) Tungsten, abundance in natural waters. In: **Handbook of Geochemistry**. Wedepohl, K.H. (ed.), Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 455 p.
- Kretzschmar R. & Wilken C. (1987) Wasserqualität und Stofffrachten in Teilen des Kieler Regenwassernetzes, **Korrespondenz Abwasser**, 34 (12) : 1286-1294.
- Kung K.H. & McBride M. (1989) Coordination complexes of p-hydroxybenzoate on Fe oxides, **Clays and Clay Minerals**, 37(4): 333-340.
- Langton W.J. (1980) Arsenic in U.K. estuarine sediments and its availability to benthic organisms, **J. Mar. Biol. Assoc.**, 60: 869-881.
- Lebreton L. & Thévenot D. R. (1991) Metal pollution release by road aerosols, **Environment Technology**, 13: 35-44.
- Leckie J.O., Benjamin M., Hayes K., Kaufman G. & Altmann S. (1980) Adsorption/co-precipitation of trace elements from water with iron hydroxides, Final rapport, EPRIRP-910, Electric power Res Inst, Palo Alto, Californie, USA, 240 p.
- Lecomte, J. (1981) Etude d'un schéma de spéciation du cadmium et plomb : application à l'étude de la préozonation d'eaux de rivière, **Thèse 3ème cycle**, Université de Pau, 250 p.
- Likens G.E. (1974) Water and nutrient budgets for Cayugal lake, New York, Water Resources and Marine Sciences Center, Technical Report n° 84, Cornell University, New York, 380 p.
- Loehr R.C. (1974) Characteristics and comparative magnitude of non-point sources, **Journal WPCF**, 46 (8) : 1849-1872.
- L.R.O.P. (1979) Pollution véhiculée par les eaux de ruissellement en zone urbanisée de l'Orge. Bassin versant des Ullis - Sud. Dossiers n° 7503 - 7504 - 8509 - 8510 - 8511. Direction Régionale de l'Équipement de l'Île de France - Agence Financière de Bassin Seine Normandie - Service Technique de l'Urbanisme, 62 p.
- L.R.O.P. (1984) Pollution des eaux de pluie. Rapport n° II. Etude expérimentale, Ministère de l'Urbanisme et du Logement, Dossier n° 12C276 - 12 334 : 1 - 20 .
- Lucas R.E. & Davis J.F. (1961) Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients, **Soil Sci.**, 92: 177-182.
- Luoma N.S., Bryan G.W. (1978) Factors controlling the availability of sediment-bound lead to the estuarine bivalve *Scrobicularia plana*, **J. Mar. Biol. Assoc.**, 58: 793-802.
- Luoma, S.N. (1983) Bioavailability of trace metals to aquatic organisms-A review, **Sci. Total Environ.**, 28 : 1-22.
- Mahafon D. (1992) Caractérisation de la matière organique des sédiments pluviaux, **Projet bibliographique**, Maîtrise de Sciences et Technologies-Génie Sanitaire et Environnement, Promotion 13, 25 p.
- Malmquist P.A. (1978) Atmospheric fallout and street cleaning-effects on urban storm water and snow, **Prog. Wat. Tech.**, 10 (5/6) : 495-505.

- Mann K.J. & Florence T.M. (1987) Trace metal speciation by anodic stripping voltammetry : the effet of added mercuric and acetate ions, **Sci. Total Environ.**, 60 : 67-74.
- Marchandise P., Olié J.L., Robbe D. & Legret M. (1982) Diverse methods of mineralization trace metals determination in river sediment and sewage sludges. Inter-laboratory comparaison of extraction techniques, **Environmental Technology Letters**, 3: 157-166.
- Marsalek J. (1984) Caractérisation du ruissellement de surface issu d'une zone urbaine commerciale, **Sciences et Techniques de l'Eau**, 17 (2) : 163-167.
- Mart L. (1982) Minimization of occurancy risks in voltammetric ultratrace determination of heavy metals in natural waters, **Talanta**, 29: 1035-1040.
- Marte C. & Ruperd Y. (1989) Efficacité des ouvrages de traitement des eaux de ruissellement, **Bull. Liaison Labo. P. et Ch.**, 159, 59-64 p.
- Martin E.H. & Miller R.A. (1987) Efficiency of an urban stormwater detention system, **Fourth International Conference on Urban Storm Drainage**, Lausanne, Suisse, 1943-1948.
- Marvin K.T., Protor R.R. & Neal R.A. (1970) Somme effects of filtration on the determination of copper in fresh water and salt water, **Limnol. Oceanogr.**, 15: 320-325.
- Mattraw H.C. & Sherwood C.B. (1977) Quality of storm-water runoff from a residential area, Broward Country, Floride, **J. Research U.S. Geol. Survey**, 5 (6) : 823-834.
- McComas M.R., Cooke G.D. & Kennedy R.H. (1976) A comparison of phosphorus and water contributions by snowfall and rain in northeast Ohio, **Water Resources Bulletin**, 12 (3) : 519-527.
- Meguellati N. (1982) Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments, **Thèse de Doctorat**, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Université de Pau et des Pays de l'Adour. 109 p.
- Mesuere K., Fish W. (1989) Behavior of runoff derived metals in a detention ponds system, **Water, Air, and Soil Pollution**, 37: 125-138.
- Mische E.F. & Dharmadhikari V.V. (1971) Runoff - a potential resource, **Water and Wastes Engineering**, 8 (2) : 28-31.
- Misono M., Ochiai E., Saito Y. & Yoneda Y. (1967) A new dual parameter scale for strength of lewis acids and bases with the evaluation of their softness, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 29: 2685-2691.
- Morgan J.J & Stumm W. (1964) The role of multivalent metal oxides in limnological transformations, as exemplified by iron and manganese, **2nd Int. Conf. Water Pollut. Res.**, 1-16.
- Morrison G.M.P., Revitt D.M. & Ellis J.B. (1984) Variations of dissolved and suspended solid heavy metals through an urban hydrograph, **Environmental Technology Letters**, 7 : 313-318.
- Morrison G.M.P, Revitt D.M., Ellis J.B., Svensson G. & Balmer P. (1984) The physico-chemical speciation of zinc, cadmium, lead and copper urban stormwater. In: Balmer P., Malquist P., Sjöberg A. (eds), **Planning and control of urban storm drainage**, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 989-100 p.

- Morrison G.M.P. (1985) Metal speciation in urban runoff, **PhD Thesis**, Middlesex Polytechnic, Enfield, U.K., 316 p.
- Morrison G.M.P. & Revitt D.M. (1987) Assessment of metal species bioavailability and geochemical mobility in polluted waters, **Environmental Technology Letters**, 8 : 361-372.
- Morrison G.M.P. (1987) Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins, **Environ Technol. Lett.**, 8: 393-402.
- Morrison G.M.P., Batley G.E. & Florence T.M. (1989) Metal speciation and toxicity, **Chemistry in Britain**, August, 791-796.
- Mulliss R., Bussy A.L. & Flores-Rodriguez J. (1991) Quality control for heavy metal analysis of water, tissue and sediment, Report 1, UPRC, Middlesex Polytechnic, UK, 28 p.
- Murphy T.J. (1974) Sources of phosphorus inputs from atmosphere and their significance to oligotrophic lakes. Water Resources Center. University of Illinois. Research Report n° 92., 45 p.
- Murphy T.P., Lean D.R.S. & Nalewajko C. (1976) Blue green algae: their excretion of iron-selective chelators enables them to dominate other algae, **Science**, 192: 900-902.
- Ng H.Y.F. (1987) Rainwater contribution to the dissolved chemistry of storm runoff, **Fourth International Conference on Urban Storm Drainage**, Lausanne, Switzerland, 21-26 p.
- Nguyen V.D., Valenta P. & Nürnberg H.W. (1979) The determination of toxic trace metals in rain water and snow by differential pulse stripping voltammetry, **The Science of the Total Environment**, 12 : 151-167.
- Nissenbaum A. & Swaine D.J. (1976) Organic matter-metal interactions in recent sediment: the role of humic substances, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 40: 809-816.
- Oberts G.L. (1986) Pollutants associated with sand and salt applied to roads in Minnesota, **Water Resources Bulletin**, 22 (3) : 479-483.
- Olson K.W. & Skogerboe R.K. (1975) Identification of soil lead compounds from automotive sources, **Environmental Science and Technology**, 9(3): 227-230.
- Parks G.A. (1967) Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxides minerals, **J. Am. Chem. Soc.**, 67: 121-160.
- Pecor C.H., Novy J.R., Childs K.E. & Powers R.A. (1973) Houghton lake - annual nitrogen and phosphorus budgets, **Water Resources Com. Tech. Bull**, Mich. Dept. Nat. Resources, 73 (6), 128 p.
- Pereira-Ramos L. & Carru A.M., (1986) Comportement et bilan du cuivre, du chrome et du plomb, à la station d'épuration d'Achères, **Trib. Eau**, 41(534): 9-14.
- Pereira-Ramos L. (1988) Etude et exploitation critique de résultats d'analyses de métaux sur sédiments. Campagnes sur les "Grandes Rivières" du bassin Seine-Normandie de 1981-1986. Rapport AFBSN-IHC, 59 p.

- Pereira-Ramos L. (1989) Exploitation critique des résultats d'analyses des métaux sur les sédiments et bryophytes dans le bassin Seine-Normandie. Agence de Bassin Seine Normandie-Institut d'Hydrologie et Climatologie-Naturalia et Biologia, 90 p.
- Pearson R.G. (1968) Hard and soft acids and bases, HSAB: Part I, **J. Chem. Educ.**, 45: 581-587.
- Philippe J.P. & Ranchet J. (1986) Qualité des eaux de ruissellement séparatifs et unitaires: Bilan sur dix bassins versants urbains, Société Hydrotechnique de France, XIX^e Journées de Hydraulique, Paris, France, II.5.1-II.5.15p.
- Pierrard J.M. (1969) Photochemical decomposition of halides from automobile exhaust, **Environmental Science and Technology**, 3(1): 48-51.
- Pierstorff B.W. & Bishop P.L. (1980) Water pollution from snow removal operations, **Journal of The Environmental Engineering Division**, EE2 : 377-388.
- Rashid M.A. & King L.H. (1971) Chemical characteristics of fractionated humic acids associated with marine sediments, **Chem. Geol.**, 7: 37-43.
- Rashid M.A. (1974) Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids, **Chem. Geol.**, 13: 115-123.
- Renard D. (1987) Pollution et dépollution des eaux pluviales. Quels enjeux ? Journées Nationales des 11 et 12 Juin. Atelier n° 2. Dépollution des eaux pluviales. RESEAU Ile - de - France, 183p.
- RESEAU. Commission Dépollution des eaux Pluviales. (1988) Dépolluer les Eaux Pluviales. Un ballon d'oxygène pour nos rivières. RESEAU Ile - de - France, 86 p.
- Reuter J.H. & Perdue E.M. (1977) Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 41: 325-334.
- Revitt D.M. & Morrison G.M. (1987) Metal speciation variations within separate stormwater systems, **Environmental Technology Letters**, 8 : 373-380.
- Ribstein P. & Desbordes M. (1978) Qualité du ruissellement urbain. Synthèse bibliographique, Laboratoire d'Hydrologie Mathématique, note 45/78, 55p.
- Robbe D. (1984) Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments, Rapports des Laboratoires, Série : Environnement et Génie Urbain, EG-1. X de l'Urbanisme et du Logement - Ministère des Transports - Laboratoire Central des ponts et Chaussées, 149 p.
- Rohatgi N.K. & Chen K.Y. (1975) Transport of trace metals by suspended particulates on mixing with seawater, **J.W.P.C.F.**, 47: 2298-2316.
- Roulier J.L. (1991) Echange de métaux entre eau et sédiments. 1-Sédiments fluviaux: cas de la Morge (Isère), Rapport de recherche, C.E.M.A.G.R.E.F.-S.R.E.T.I.E., 12 p.
- S.T.U. (1985) La pollution du ruissellement pluvial urbain. Campagne de mesure expérimentale française 1980 - 1982. Rapport Synthèse, Ministère de l'Urbanisme et du Logement, 80 p.
- Salomons W. & Förstner U. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. Part II : Evaluation of environmental impact, **Env. Techn. Letters**, 1 (11) : 506-517

- Samar P., Sarai M., Razeghi N., Jamshidnia G. & Hakimipour M. (1976) Physical-chemical treatment improves iran's urban runoff, **Water and Sewage Works**, 123 (8) : 77-79.
- Sartor J.D. & Gaboury D.R. (1984) Street sweeping as a water pollution control mesure: lessons over the past ten years, **The Science of The Total Environment**, 33 : 171-183.
- Sawyer C.N. (1943) Investigation of the odor nuisance occurring in the Madison lakes, particularly lakes Monona, Wanbesa, and Kegonsa from July 1942 to July 1943. Rept. to Governor's Commision State of Winsconsin, 153 p.
- Saxby J.D. (1973) Diagenesis of metal-organic complexes in sediments: formation of metal sulphides from cysteine complexes, **Chem. Geol.**, 12: 241-288.
- Schindler P.W., Fürst B., Dick R. & Wolf P.U. (1976) Ligand properties of surface silanol groups. Surface complex formation with Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , **J. Colloid. Interface Sci.**, 55 : 469-475.
- Shutes R.B.E., Ellis J.B. & Revitt D.M. (1990) Ecotoxicological criteria for assessment of episodic pollution. Biological Standards for Water Quality Assessment, Center for Urban Pollution Research, Middlesex Polytechnic, 12 p.
- Simpson D. & Hemens J. (1978) Nutrient budget for a residential stormwater catchment in Durbain South Africa, **Prog. Wat. Tech.**, 10 (516) : 631-643.
- Singer P.C. (1977) Influence of dissolved organics on the distribution, transport, and fate of heavy metals in aquatic systems. In: Fate of Pollutants in the Air and Water Environment. Part I. Suffet, I.H. (ed.), New York, 155-188.
- Singer P.C. & Stumm W. (1970) Acidic mine drainage: the rate determining step, **Science**, 167: 1121-1123.
- Sly P.G. & Thomas R.L. (1974) Review of geological research as it relates to an understanding of great lakes limnology, **J. Fish. Res. Board Can.**, 31: 798-825.
- Smith V.H. (1982) Predicting the effects of eutrophication : Reponses in the phytoplankton. Prediction in Water Quality. E.M. O'Loughlin and P. Cullen. Australian Academy of Sciences, 468 p.
- Sposito G. (1984) The surface chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 435 p.
- Sposito G. (1989) Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, **Chimia**, 43: 169-176.
- Srivastava S.K., Bhattacharje G., Tyagi R. & Pant N. (1988) Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part I. Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide, **Environmental Technology Letters**, 9: 1173-1185.
- Sterrit, R.M. & Lester J.N. (1980) The value of sewage sludge to agriculture use of sludges contaminated with toxics elements: A review, **Sci. Total Environ.**, 16 : 55-90.
- Stewart K.M. & Markello S.J. (1974) Seasonal variations in concentrations of nitrate and total phosphorus, and calculated nutrient loading for six lakes in western New York, **Hydrobiologia**, 44: 61-89.

- Stumm W. & Lee G.F. (1960) The chemistry of aqueous iron, **Schweiz. Z. Hydrol.**, 21: 295-319.
- Stumm W. & Lee G.F. (1961) Oxygenation of ferrous iron, **Ind. Eng. Chem.**, 53: 143-146.
- Stumm W. & Morgan J.J. (1970) Aquatic Chemistry, New York, Ed. Wiley, 780 p.
- Stumm W. & Brauner P.A. (1975) Chemical speciation. In: Riley J.P., and Skirrow G. (ed.), **Chemical Oceanography**, 1: 173-239, 2nd Edition, Academic Press.
- Stumm W. & Hohl H., Calang F. (1976) Interaction of metal ions with hydrous oxide surface, **Chem. Acta**, 48: 491-504.
- Sunda W.G. & Gillespie P.A. (1979) The response of a marine bacterium to cupric ion and its use to estimate cupric ion activity in seawater, **J. Mar. Res.**, 37, 761-777.
- Sunda W.G., Engel K.E. & Thuotte R.M. (1978) Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp *Palaemonetes pugio*: importance of free cadmium ion, **Env. Sci. Technol.**, 12 : 409-413.
- Sylvester R.O. (1976) Nutrient content of drainage water from forested, urban, and agricultural areas. Algae and Metropolitan Wastes. U.S. Dept. of HEW SECTR W, 80 p.
- Ter Haar G. & Bayard M.A. (1971) Composition of airborne lead particles, **Nature**, 232: 553-554.
- Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal, **Anal. Chem.**, 51: 844-851.
- Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M. (1980) Trace metal speciation in the Yamasaka and St. François rivers (Quebec), **Canadian Journal of Earth Sciences**, 17 (1): 90-105.
- Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M. (1982) Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration, **Journal of Geochemical Exploration**, 176: 77-104 p.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Auclair J.C., Bisson M. (1984) Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata* in a Mining area, **Can. J. Fish. Aquat. Sci.**, 41: 1463-1472.
- Tessenow U., Baynes Y. (1975) Redox-dependent accumulation of Fe et Mn in a littoral sediment supporting *Icoetes lacustris*, **Naturwissenschaften**, 62: 342-343.
- Thompson R. & Oldfield F. (1986) Environmental magnetism, Allen & Unwin (publishers), Ltd. London, 215 p.
- Tison A. (1985) Fixation des métaux lourds sur les sédiments. Influence de la composition chimique du milieu aqueux, **Thèse de Doctorat de 3ème cycle**, Université Paris XII-Val de Marne, 254 p.
- Turner M., Whitfield M. & Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwaters and seawater at 25 °C and 1 atm. pressure, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 45: 855-881.
- Van der Weiden C.H., Arnoldus M.J.H.L. & Meurs C.T. (1977) Desorption of metals from suspended material in the Rhine estuary, **Neth. J. Sea Res.**, 11: 130-145.

- Vignolles C. (1989) Pluviatech: des techniques nouvelles de traitement et résorption des eaux pluviales, **L'Eau, L'Industrie, les Nuisances**, n° 129, 55-60 p.
- Walmsley R.D. & Butty M. (1980) Guidelines for the control of eutrophication in South Africa. Water Research Commision Report National Institute for Water Research of the CIR, Pretoria, 128p.
- Welte D. (1969) Organic geochemistry of carbon. In: Handbook of Geochemistry. Wedepohl K.H. (ed), Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 350p.
- Welté B. & Montiel A. (1980) Méthode de détermination des formes sous lesquelles se trouvent les micropolluants minéraux, **TSM-l'Eau**, 75 (3): 100-104.
- Welté B. & Montiel A. (1983) Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. II. Applications, **Env. Techn. Letters**, 4 : 223-238.
- Weibel S.R. (1967) Urban drainage as a factor in eutrophication. Eutrophication causes, consequences, correctives. Natl. Acad. Sci. Washington D.C., 384p.
- Weibel S.R., Anderson R.J. & Woodward R.L. (1964) Urban land runoff as a factor in stream pollution, **Journal WPCF**, 36 (7) : 914-924.
- Wilber W.G. & Hunter J.N. (1979) Distribution of metals in street sweepings, stormwater solids, and urban aquatic sediments, **Journal WPCF**, 51(12): 2810-2822.
- Winner, R.W., (1985). Bioaccumulation and toxicity of copper as affected by interactions between humic acid and water hardness, **Water Research**, 19 (4) : 449-455.
- Wright R.T. & Gjessing E.T. (1976) Changes in the chemical composition of lakes, **Ambio**, 4: 220-223.
- Yousef Y., Hvitved-Jacobsen T., Harper H.H. & Lin L.Y. (1990) Heavy metal accumulation and transport through detention ponds receiving highway runoff, **Sci. Total Environ.**, 93: 443-440.

ANNEXES

ANNEXES

- A. SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX DISSOUS**
- B. SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES**
- C. CONCENTRATIONS MAXIMALES DES METAUX LOURDS DANS LES BOUES POUR UNE UTILISATION AGRICOLE**
- D. REPARTITION DES METAUX DISSOUS DANS LES ECHANTILLONS DE LA FERME DE SAVIGNY**
- E. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES A LA FERME DE SAVIGNY, COLLECTEUR DE LA MOREE ET PRE-BASSIN DU LAC DE CRETEIL**
- F. TEST DE MINERALISATION DES SEDIMENTS**
- G. METAUX TOTAUX PARTICULAIRES DES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 19 OCTOBRE AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX**
- H. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX PLUVIALES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX**
- I. REPARTITION DES METAUX DISSOUS DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX**
- J. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX**
- K. INTENSITES MOYENNES DE LA PLUIE DU 7 AOUT 1989 EN DIFFERENTS SITES DU DEPARTEMENT DE SEINE-SAINT-DENIS**
- L. POLLUTOGRAMMES DE LA PLUIE DU 7 AOUT AU BASSIN DE LA MOLETTE**
- M. METAUX TOTAUX PARTICULAIRES DES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE**
- N. REPARTITION DES METAUX DISSOUS DES ECHANTILLONS PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE**
- O. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE**
- P. REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES SOLIDES FLUVIAUX**
- Q. CONCENTRATION EN SITES DE SURFACE DE QUELQUES SOLIDES**

ANNEXE A

SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX DISSOUS

ANNEXE A. SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX DISSOUS

A1. Schéma de Florence et Batley (1977).

Ce schéma, comprend :

- * une filtration sur membrane de porosité 0,45 μ m,
- * divers traitements comme l'irradiation U.V., le passage sur des résines complexantes (Chelex 100) et la digestion avec le mélange nitroperchlorique.

Les analyses sont toutes faites par polarographie impulsionnelle différentielle à redissolution anodique sur électrode tournante de carbone vitreux couverte de film de mercure.

Le schéma de Florence et Batley permet d'obtenir une information très complète des espèces chimiques dans les eaux naturelles. Cependant, quelques critiques peuvent être formulées: les analyses électrochimiques ont lieu dans un tampon acétate à pH 4,8 et en présence des ions mercuriques nécessaires à la préparation du film de mercure. Ceci peut conduire à une évolution de la répartition des métaux dans les échantillons d'eau, principalement sur la concentration de métal labile (Mann et Florence, 1987). De plus, la durée des opérations et les moyens nécessaires à la conduite de ce schéma sont peu compatibles avec un emploi courant : il faut environ 2 j pour chaque analyse.

A2. Premier schéma de Figura et McDuffie (1979)

Ce schéma apporte des renseignements intéressants ayant trait aux mobilités relatives des divers composés métalliques. Il est basé sur la comparaison des résultats obtenus sur les échantillons bruts ou traités par résine complexante Chelex 100, en colonne ou par contact en pot pendant 4 j avec cette résine ou encore par minéralisation acide. Les analyses sont effectuées en polarographie impulsionnelle différentielle à redissolution anodique sur électrode à goutte pendante de mercure.

Les auteurs ont appliqué ce schéma à des eaux synthétiques. La durée des opérations (environ une semaine pour un échantillon) rend ce schéma peu compatible avec un emploi courant.

A3. Deuxième schéma de Figura et McDuffie (1980)

Ce schéma comporte une opération complémentaire par rapport au schéma précédent: en effet, il met en oeuvre une filtration des échantillons à travers une membrane de porosité 0,40 μ m. Comme précédemment, la détermination de la mobilité des métaux solubles dans les eaux naturelles est basée sur des données cinétiques: temps nécessaire pour dissocier les complexes ML à l'intérieur de la couche de diffusion de Nerst en polarographie ou en présence de résine complexante. Ce schéma propose la détermination des fractions des :

- complexes très labiles par polarographie impulsionnelle différentielle à redissolution anodique en tampon acétate (pH 4) avec des échantillons filtrés bruts,
- complexes métalliques labiles et très labiles par percolation à travers une colonne de résine complexante Chelex 100,
- complexes légèrement labiles, l'effluent après percolation est mis en contact avec la résine Chélex-100 pendant 3 jours en pot.

Il s'agit donc ici de traitements successifs en colonne et en pots d'échantillons. La durée des opérations (environ une semaine par échantillon) rend encore le schéma

peu compatible avec son emploi courant.

A4. Schéma de Lecomte (1981)

Ce schéma comprend un dispositif de filtration et d'échange d'ions. Les échantillons filtrés sur des membranes de porosité 0,45 μ m sont partagés entre deux colonnes de résines échangeuses d'ions anioniques et cationiques. Les méthodes analytiques utilisées pour le dosage sont l'absorption atomique avec/sans flamme et la polarographie à impulsions différentielles avec redissolution anodique. Les mesures en électrochimiques sont effectuées à deux pH différents: pH 1 et pH naturel de l'échantillon. Ce schéma, par sa nature apporte un grand nombre d'informations sur les différentes formes métalliques présentes dans les eaux. La durée des opérations (24 h pour un échantillon) est compatible avec un emploi courant. Néanmoins ce schéma s'appliquerait moins bien à la spéciation du zinc car le dosage polarographique de Zn^{2+} est très perturbé par la réduction des ions H^+ en milieu très acide.

A5. Schéma de Morrison et Revitt (1987)

Morrison et Revitt (1987) ont proposé un schéma plus simple que les précédents. Les échantillons sont filtrés sur membrane de porosité 0,45 μ m et les espèces chimiques métalliques dissoutes sont classées selon la stabilité chimique de leurs complexes en trois fractions :

- * fraction électrochimiquement disponible, déterminée par polarographie à impulsions différentielles à pH 4: cette fraction correspond aux ions métalliques libres et aux complexes très labiles,
- * fraction retenue sur résine Chelex 100 (sous forme calcique) en pot: cette fraction correspond aux ions métalliques libres, aux complexes métalliques très labiles et modérément labiles,
- * fraction stable, déterminée par différence entre le métal total obtenue par digestion aux acides nitrique et perchlorique concentrés et la fraction labile précédente: cette fraction correspond aux complexes métalliques très stables et aux métaux associés aux colloïdes.

Les fractions électrochimiquement disponibles et retenues par résine Chelex permettent d'évaluer la quantité d'espèces potentiellement biodisponibles (espèces libres et complexes faibles). La fraction stable (complexes métalliques forts et métaux associés aux colloïdes) est considérée comme non biodisponible. Ce schéma a été utilisé par Morrison et al. (1987) pour étudier les variations des formes chimiques des métaux lourds dans les eaux pluviales en réseau d'assainissement séparatif à Londres.

ANNEXE B

SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES

ANNEXE B. SCHEMAS DE SPECIATION CHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES

B1. Méthode d'Engler et al. (1974)

Les fractions obtenues successivement sur un même échantillon de sédiment au nombre de sédiments sont :

- * *eau interstitielle* obtenue par centrifugation du sédiment à 4°C à 9.000 rpm pendant 5 min; l'eau interstitielle est ensuite filtrée sur membrane de porosité 0,45 μ m et immédiatement acidifiée à pH 1;
- * *fraction échangeable* obtenue par extraction avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 N désoxygéné et ajusté au pH du sédiment;
- * *fraction facilement réductible* obtenue par extraction au chlorhydrate d'hydroxylamine $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ acidifié;
- * *fraction organique* obtenue par digestion à 95°C par H_2O_2 à 30 % acidifiée à pH 2,5, puis extraction avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 N tamponné à pH 2,5;
- * *fraction modérément réductible* obtenue par extraction avec un réactif 0,17M citrate de sodium-0,3M dithionite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, à pH 4,7;
- * *fraction résiduelle* obtenue par digestion à chaud à HF, HNO_3 concentré et HNO_3 fumant.

B2. Méthode de Tessier et al. (1979)

Les fractions obtenues par attaques successives au nombre de 5 sont :

- * *fraction échangeable* obtenue par extraction à température ambiante sous agitation pendant 1 h avec MgCl_2 1 M à pH 7 ou $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 M à pH 2;
- * *fraction liée aux carbonates* obtenue par extraction à température ambiante et agitation continue avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ajusté à pH 5 avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1M ;
- * *fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse* obtenue par extraction avec $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,04 M dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 25 % (v/v) ou du mélange citrate de sodium 0,175 M + acide citrique 0,025M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,3 M;
- * *fraction liée à la matière organique* obtenue par extraction avec un mélange de HNO_3 0,02 M et de H_2O_2 à 30 % ajusté à pH 2 avec HNO_3 en chauffant à 85°C pendant 2 h et en agitant de temps en temps; puis H_2O_2 à 30 % ajustée à pH 2 avec HNO_3 est de nouveau ajoutée et le chauffage est maintenu pendant 3 h en agitant de temps en temps; après refroidissement, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 3,2 M dans HNO_3 à 20 % (v/v) sont ajoutés puis l'échantillon est dilué et agité constamment pendant 30 min;
- * *fraction résiduelle* obtenue par attaque à HF et HClO_4 concentrés.

B3. Méthode de Salomons et Förstner (1980)

Les fractions obtenues successivement sont les suivantes :

- * fraction des cations échangeables obtenue par extraction à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 M à pH 7; la comparaison de l'utilisation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ et de MgCl_2 montre un relarguage plus important avec MgCl_2 , probablement dû à la formation de complexes métal-chlorure;
- * fraction carbonatée obtenue par extraction par un échangeur cationique acide;
- * fraction facilement réductible obtenue par extraction à pH 2 par $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1 M acidifié par HNO_3 0,01 M;
- * fraction modérément réductible obtenue par extraction à pH 3 par un mélange d'oxalate d'ammonium 0,2 M et d'acide oxalique 0,02 M;
- * fraction de fer non silicatée obtenue par extraction par le réactif citrate-

dithionite;

- * fraction organique obtenue par digestion à 90°C par H_2O_2 à 30 % suivi d'une extraction à pH 2 par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 M;
- * fraction résistante obtenue par attaque à HF et HClO_4 .

B4. Méthode de Gambrell et al. (1980)

Les fractions obtenues successivement sont les suivantes :

- * *fraction soluble* obtenue par centrifugation de la suspension et filtration du surnageant sur membrane de porosité 0,45 μm ;
- * *fraction échangeable* obtenue par extraction avec une solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 1 N en agitant pendant 2 h, le pH étant ajusté au pH du sédiment;
- * *fraction réductible* obtenue par extraction avec une solution d'acide oxalique 0,15 M et d'oxalate d'ammonium 0,25 M;
- * *fraction organique faiblement liée* obtenue par extraction avec une solution d'acide diéthylène-triaminepenta-acétique DTPA 0,05 M et de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 0,2 M ajustée à pH 7;
- * *fraction organique insoluble* obtenue par digestion à 95°C pendant plusieurs heures avec H_2O_2 à 30 %, puis extraction avec une solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 1 N ajustée à pH 2,5;
- * *fraction résiduelle* résistante obtenue par différence avec les concentrations totales.

B5. Méthode de Meguellati (1982)

Les fractions obtenues successivement sont les suivantes :

- * *fraction échangeable* obtenue par extraction avec BaCl_2 à pH 7 et agitation continue pendant 2 h à température ambiante;
- * *fraction organique* obtenue par extraction avec un mélange de H_2O_2 à 30 % et HNO_3 0,02 M sous agitation continue pendant 5 h à température ambiante; la solution est chauffée à 98°C pendant 1 h sous agitation continue; on ajoute une solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 3,5 M en agitant pendant 1 h à température ambiante;
- * *fraction liée aux carbonates* obtenue par extraction avec un mélange de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 1 M et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,6 M à pH 5 sous agitation continue pendant 5 h;
- * *fraction réductible* obtenue par extraction avec un mélange de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1 M et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 25 % (v/v) à pH 5 sous agitation continue pendant 4 h à température ambiante, la solution est chauffée à 98°C pendant 1 h sous agitation continue, et on ajoute $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 3,5 M sous agitation continue pendant 1 h à température ambiante;
- * *fraction liée aux silicates* obtenue par digestion à sec avec le mélange de HF et HClO_4 concentrés, reprise une première fois avec HClO_4 concentré et une seconde fois avec HNO_3 concentré.

B6. Méthode de Welté et al. (1983)

Les fractions obtenues successivement sont les suivantes :

- * *fraction échangeable* obtenue par extraction par une solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 M pendant 90 min;
- * *fraction liée aux carbonates* et à une partie des hydroxydes de fer et manganèse obtenue par extraction par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 M;
- * *fraction liée aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse* obtenue par extraction avec $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ 0,1 M acidifié par HNO_3 0,01 M;
- * *fraction organique et sulfures* obtenue par extraction avec H_2O_2 à 30 % acidifié à pH 2 avec HNO_3 0,02 M, suivie d'une deuxième extraction soit par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 1 M dans HNO_3 à 6 %, soit par HNO_3 0,01 M;
- * *fraction modérément réductible* obtenue par extraction soit avec un mélange $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ 0,04 M et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 25 % à 60°C, soit avec un mélange citrate-dithionite de sodium sous agitation pendant 14 h;
- * *fraction résistante* obtenue par attaque à l'eau régale.

B7. Méthode de Morrison et Revitt (1987)

Les fractions obtenues successivement sont les suivantes:

- * *fraction échangeable* obtenue par extraction avec MgCl_2 1 M à pH 7 sous agitation continue pendant 1 h;
- * *fraction liée aux carbonates et aux oxydes et hydroxydes du fer et manganèse* obtenue par digestion avec $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ 0,04 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 25 % sous agitation continue pendant 5 h à 96°C;
- * *fraction organique* obtenue par digestion avec le mélange HNO_3 et HClO_4 concentrés

La méthode de Morrison et Revitt (1987) possède l'avantage de mesurer en une seule fraction les métaux associés aux carbonates, aux hydroxydes et oxydes du fer et du manganèse ce qui simplifie considérablement le protocole expérimental.

ANNEXE C

CONCENTRATIONS MAXIMALES DES METAUX LOURDS DANS LES BOUES POUR UNE UTILISATION AGRICOLE

ANNEXE C. CONCENTRATIONS MAXIMALES DES METAUX LOURDS DANS LES BOUES POUR UNE UTILISATION AGRICOLE

FRANCE (Norme AFNOR U44-041, 1975)

| Elément | Teneurs limites dans les boues (mg/kg) |
|-----------|----------------------------------------|
| Cadmium | 15 |
| Cuivre | 1.500 |
| Manganèse | 500 |
| Mercur | 8 |
| Nickel | 100 |
| Plomb | 300 |
| Zinc | 3.000 |

CANADA (Weber, 1988)

| Concentrations maximales acceptables dans les boues (mg/kg) | | | |
|-------------------------------------------------------------|--------|---------|-------------------------|
| Elément | Canada | Ontario | Colombie Britannique |
| Cd | 20 | 34 | 20 |
| Cu | - | 17.000 | - |
| Hg | 5 | 11 | 5 |
| Ni | 180 | 420 | 180 |
| Pb | 500 | 1100 | 500 |
| Zn | 1850 | 4200 | 1850 |

USA (BioCycle, 1989)

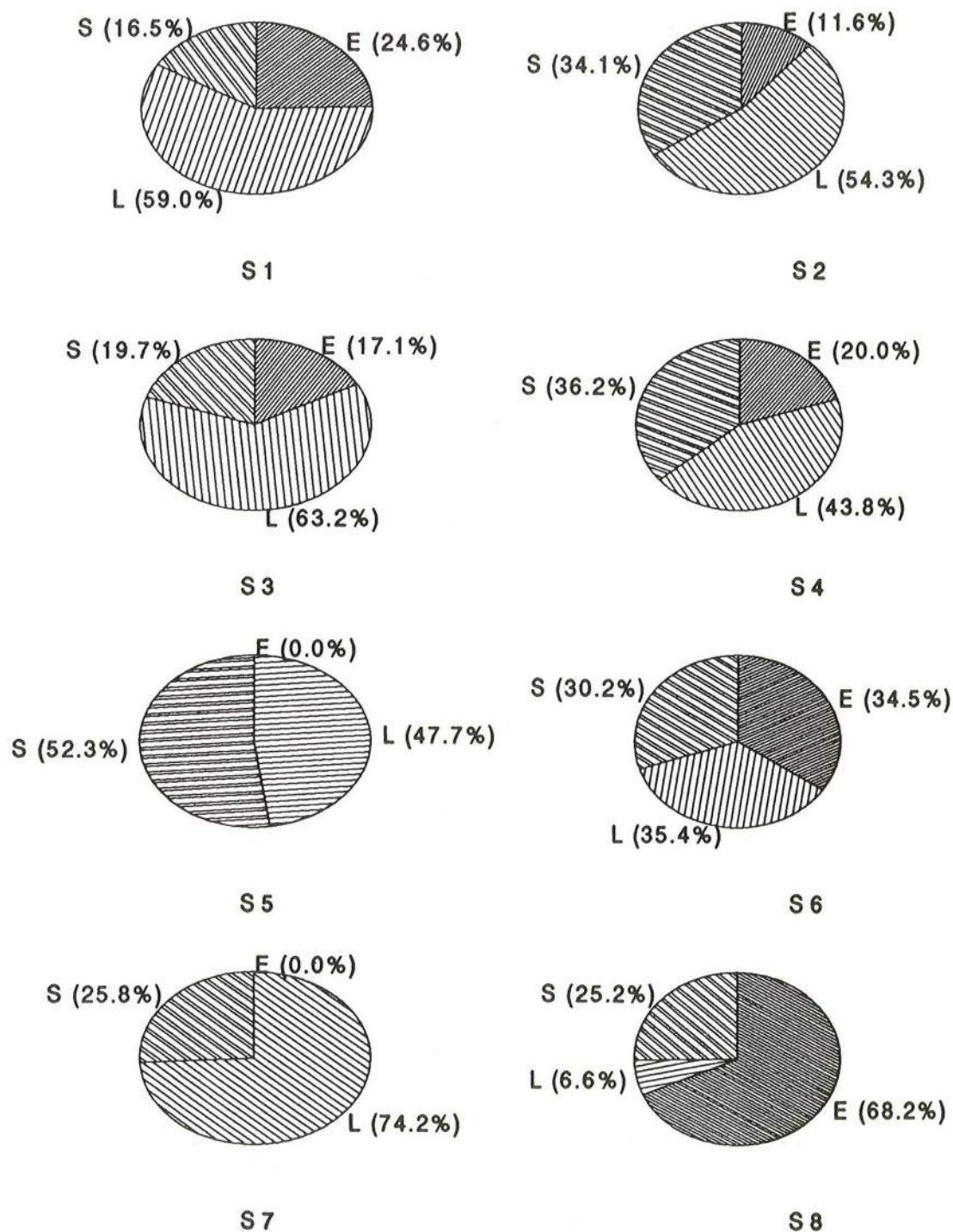
| Concentrations maximales acceptables dans les boues (mg/kg) | | |
|-------------------------------------------------------------|-----|-------|
| Elément | EPA | NYS |
| Cd | 8 | 25 |
| Cu | 410 | 1.000 |
| Hg | 1,5 | 10 |
| Pb | 248 | 1.000 |
| Ni | 45 | 200 |
| Zn | 678 | 2.500 |

ANNEXE D

REPARTITION DES METAUX DISSOUS DANS LES ECHANTILLONS DE LA FERME DE SAVIGNY

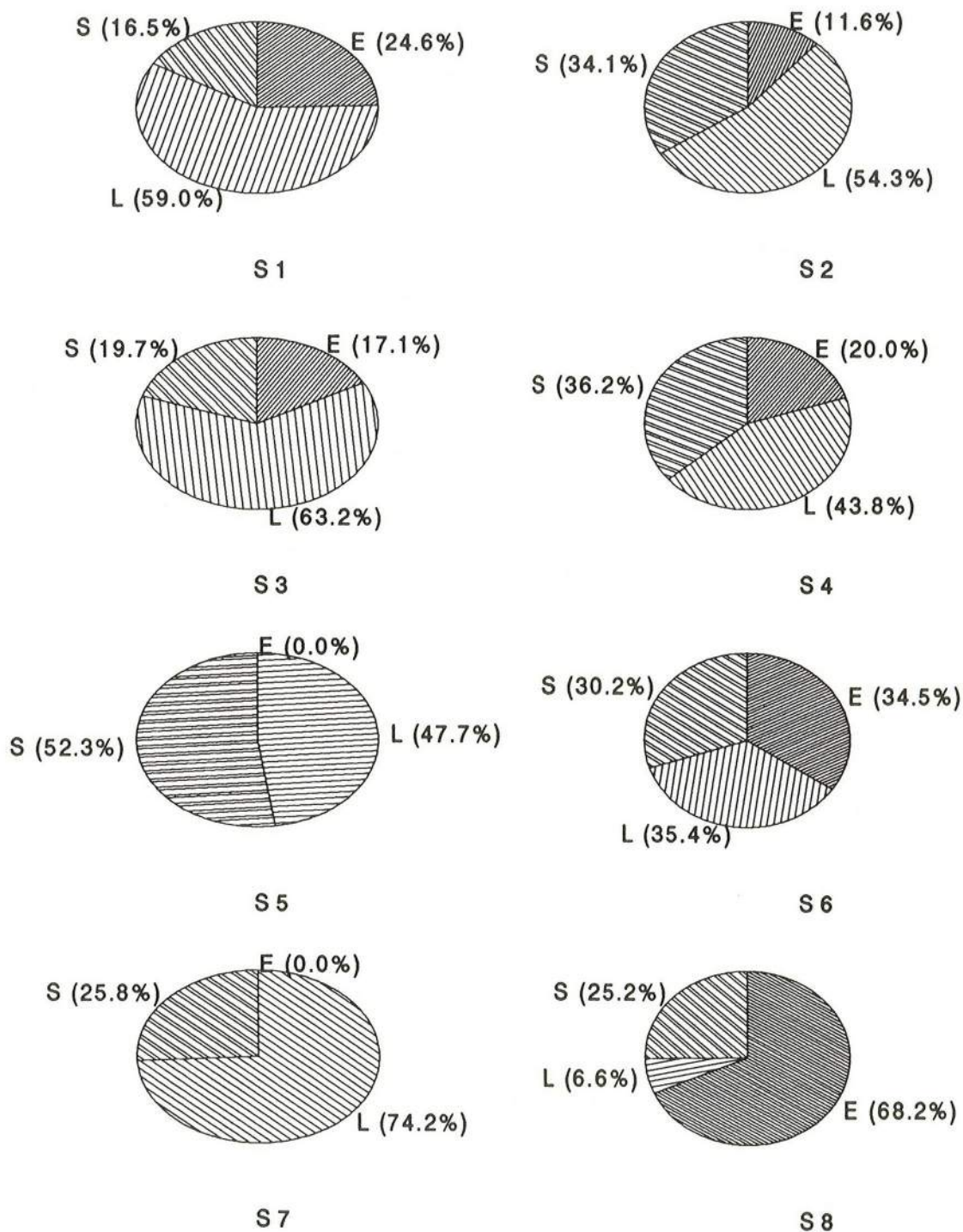
D1. Répartition du plomb dissous dans les échantillons de la Ferme de Savigny: voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé. Signification des symboles des fractions: E- fraction électroactive, L- fraction labile et S- fraction stable. Voir tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement.

| Fraction | Symbole | Concentration ($\mu\text{g/l}$) | | | | | | | |
|---------------|---------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
| Electroactive | E | 5,69 | 1,70 | 1,72 | 3,56 | 0,00 | 1,13 | 0,00 | 2,08 |
| Labile | L | 13,65 | 7,99 | 6,35 | 7,78 | 2,67 | 1,16 | 1,78 | 0,20 |
| Stable | S | 3,81 | 5,02 | 1,98 | 6,43 | 2,93 | 0,99 | 0,62 | 0,77 |



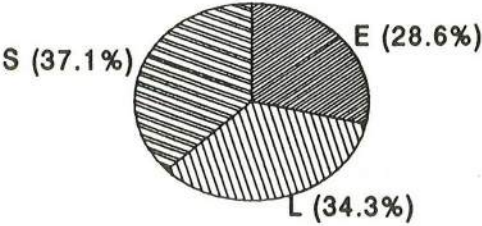
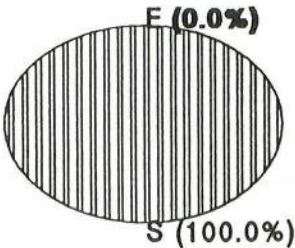
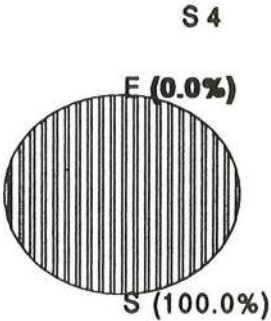
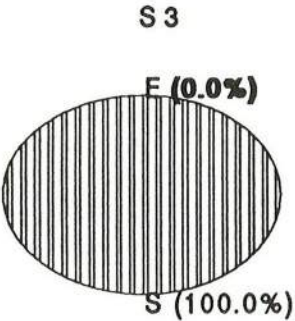
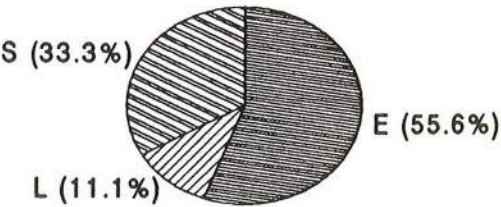
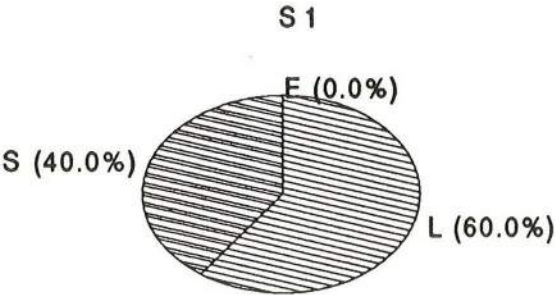
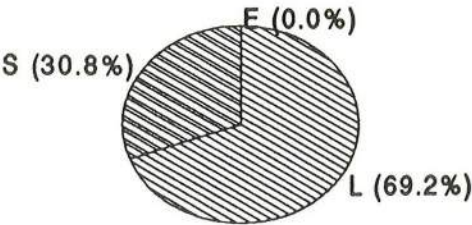
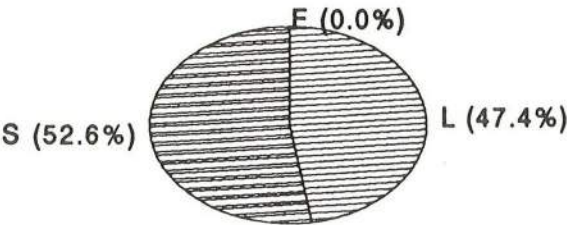
D2. Répartition du Zinc dissous dans les échantillons de la Ferme de Savigny: voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé. Signification des symboles des fractions: E-fraction électroactive, L-fraction labile et S-fraction stable. Voir tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement.

| Fraction | Symbole | Concentration ($\mu\text{g/l}$) | | | | | | | |
|---------------|---------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
| Electroactive | E | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,43 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,30 |
| Labile | L | 0,90 | 1,77 | 1,90 | 9,80 | 1,00 | 0,00 | 0,00 | 1,20 |
| Stable | S | 1,48 | 0,42 | 0,70 | 0,70 | 1,10 | 0,80 | 0,70 | 1,00 |



D3. Répartition du cadmium dissous dans les échantillons de la Ferme de Savigny: voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé. Signification des symboles des fractions: E- fraction électroactive, L- fraction labile et S- fraction stable. Voir tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement.

| Fraction | Symbole | Concentration (µg/l) | | | | | | | |
|---------------|---------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | S 1 | S 2 | S 3 | S 4 | S 5 | S 6 | S 7 | S 8 |
| Electroactive | E | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,20 |
| Labile | L | 0,90 | 0,90 | 0,30 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,24 |
| Stable | S | 1,00 | 0,40 | 0,20 | 0,30 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,26 |

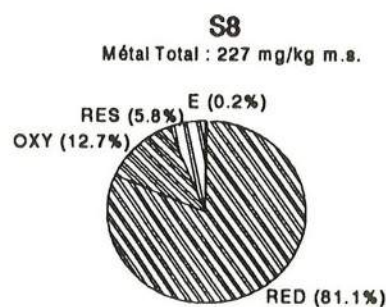
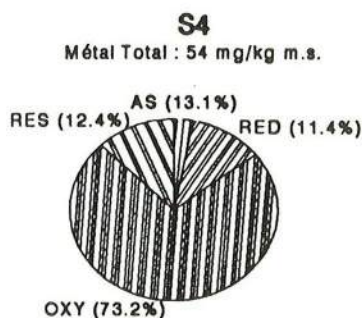
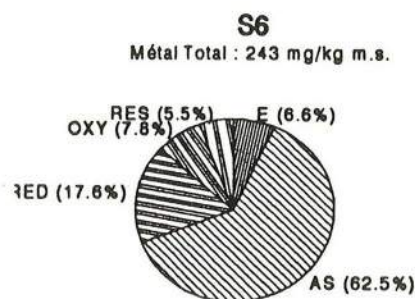
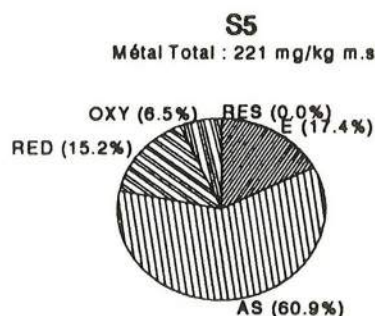
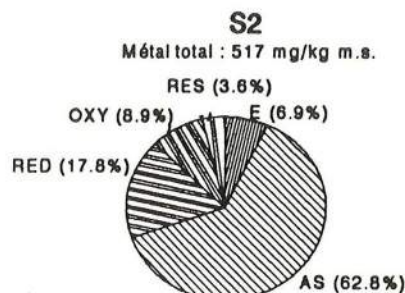
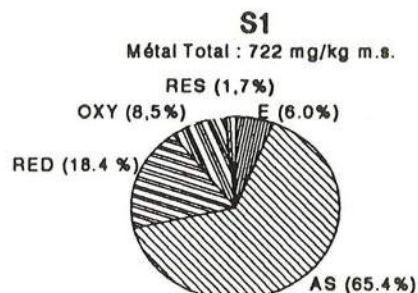
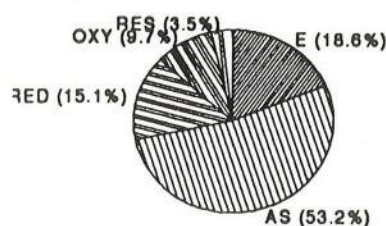
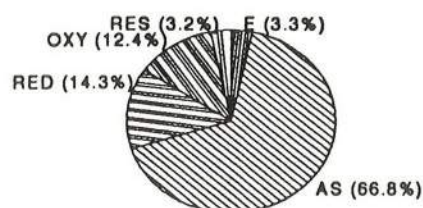


ANNEXE E

REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES A LA FERME DE SAVIGNY, COLLECTEUR DE LA MOREE ET PRE- BASSIN DU LAC DE CRETEIL

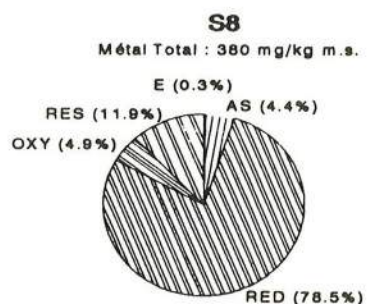
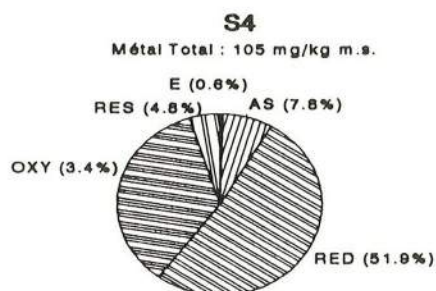
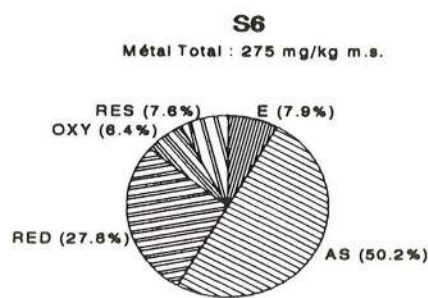
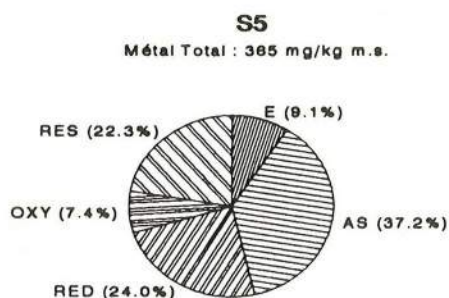
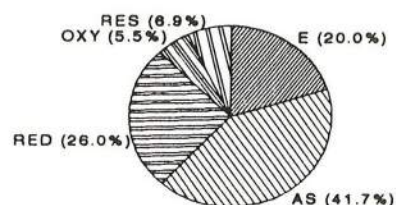
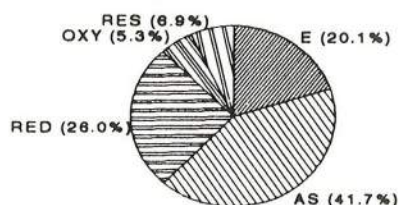
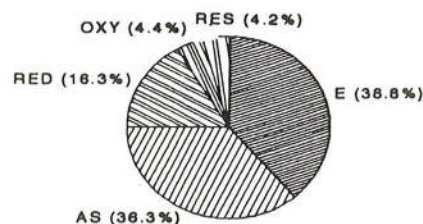
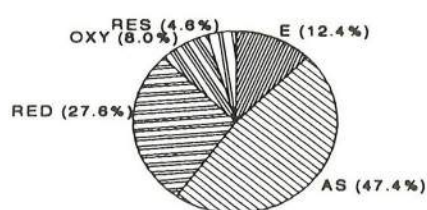
E1. Répartition du plomb particulaire (mg/kg m.s.) dans les échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), collecteur de la Morée (CM) et pré-bassin du lac de Créteil (LC): voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé. Voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

| Fractions | Site Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|------------------|---------------------------|-----|--------------------|-----|------------|-----------|-------|---------------|
| | | Pré-bassin I (FS) | | Pré-bassin II (FS) | | Etang (FS) | Coll (FS) | Morée | L. de Créteil |
| | | S1 | S2 | S5 | S6 | S4 | S8 | CM | LC |
| Echangeable | E | 34 | 96 | 14 | 17 | 8 | 17 | 0 | 7 |
| Acido-Soluble | AS | 687 | 275 | 153 | 155 | 28 | 160 | 22 | 6 |
| Réductible | RED | 147 | 78 | 43 | 44 | 7 | 45 | 82 | 2945 |
| Oxydable | OXY | 127 | 50 | 20 | 22 | 3 | 20 | 526 | 461 |
| Résiduelle | RES | 33 | 18 | 4 | 9 | 0 | 14 | 89 | 212 |



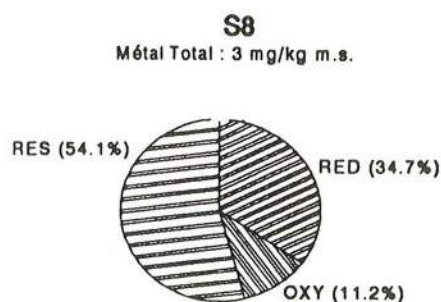
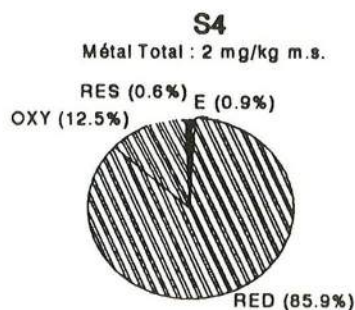
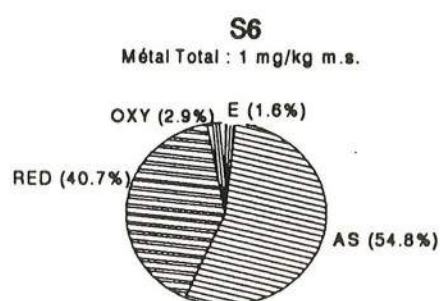
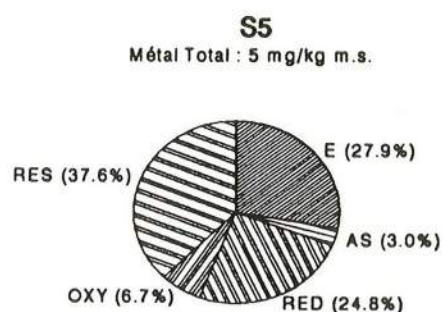
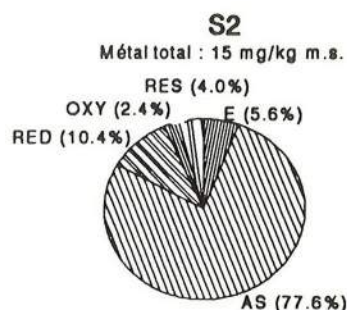
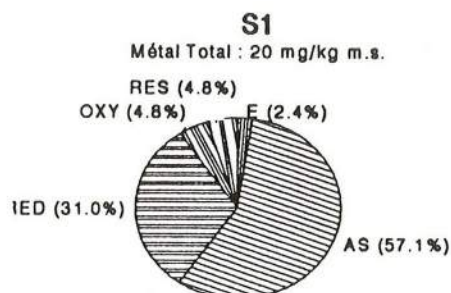
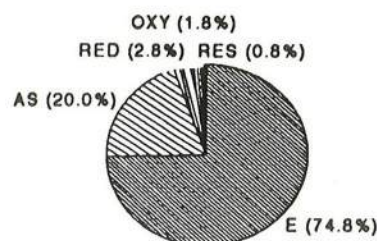
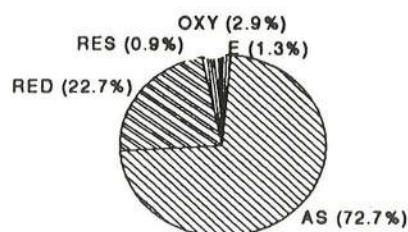
E2. Répartition du zinc particulaire (mg/kg m.s.) dans les échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), collecteur de la Morée (CM) et pré-bassin du lac de Créteil (LC): voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé. Voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

| Fractions | Site | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|-----|--------------------|-----|------------|-----------|-------|---------------|
| | | Pré-bassin I (FS) | | Pré-bassin II (FS) | | Etang (FS) | Coll (FS) | Morée | L. de Créteil |
| | Symboles | S1 | S2 | S5 | S6 | S4 | S8 | CM | LC |
| Echangeable | E | 143 | 325 | 84 | 84 | 11 | 32 | 5 | 5 |
| Acido-Soluble | AS | 547 | 304 | 133 | 175 | 45 | 204 | 71 | 73 |
| Réductible | RED | 319 | 137 | 83 | 109 | 29 | 113 | 472 | 1295 |
| Oxydable | OXY | 92 | 37 | 17 | 23 | 9 | 28 | 317 | 81 |
| Résiduelle | RES | 53 | 35 | 22 | 29 | 27 | 31 | 44 | 198 |



E3. Répartition du cadmium particulaire (mg/kg m.s.) dans les échantillons prélevés à la Ferme de Savigny (FS), collecteur de la Morée (CM) et pré-bassin du lac de Créteil (LC): voir figure 1.2 le principe du protocole utilisé. Voir Tableau 3.1 pour les caractéristiques des sites de prélèvement de la Ferme de Savigny.

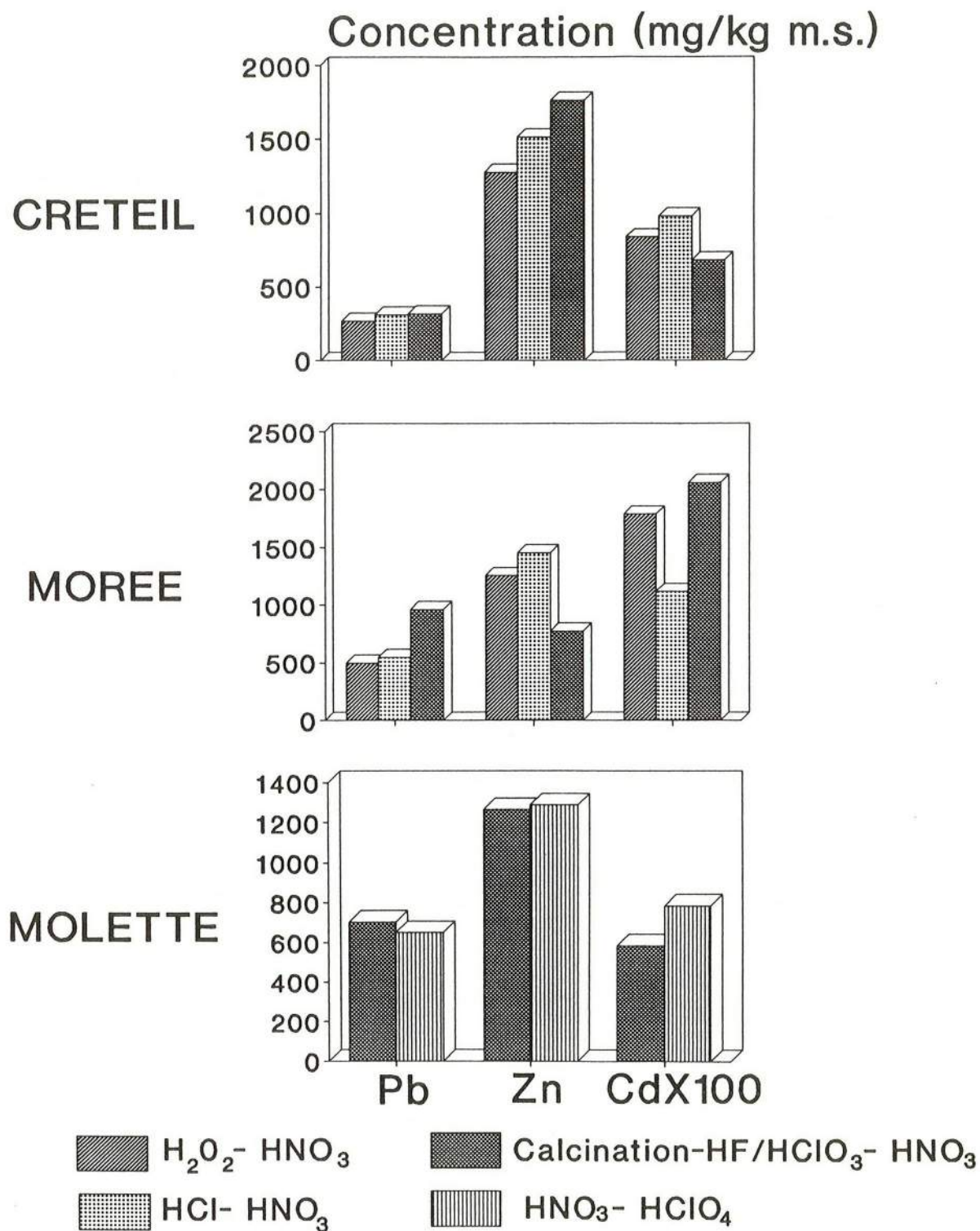
| Fractions | Site | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|------|--------------------|------|------------|-----------|-------|---------------|
| | | Pré-bassin I (FS) | | Pré-bassin II (FS) | | Etang (FS) | Coll (FS) | Morée | L. de Créteil |
| | Symboles | S1 | S2 | S5 | S6 | S4 | S8 | CM | LC |
| Echangeable | E | 0.2 | 10.1 | 0.1 | 0.07 | 0.46 | 0.05 | 0.05 | 0 |
| Acido-Soluble | AS | 11.2 | 2.7 | 2.4 | 0.97 | 0.05 | 1.71 | 0 | 0 |
| Réductible | RED | 3.5 | 0.4 | 1.3 | 0.13 | 0.41 | 1.27 | 4.81 | 5.9 |
| Oxydable | OXY | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.03 | 0.11 | 0.09 | 0.7 | 1.9 |
| Résiduelle | RES | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.05 | 0.82 | 0 | 0.04 | 9.2 |



ANNEXE F

TEST DE MINERALISATION DES SEDIMENTS

F1. Test de minéralisation des sédiments. Voir paragraphe 2.6 pour protocoles développés.



ANNEXE G

METAUX TOTAUX PARTICULAIRES DES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 19 OCTOBRE AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX

G1. Plomb total particulaire mesures pendant l'événement pluvial du 19 Octobre au bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des échantillons.

| échan. | poids 1 | conc. 1 | masse1Pb | Conc. 1 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Pb) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 0,996 | 3,99 | 0,399 | 400,60 |
| BE2 | 1,017 | 5,89 | 0,589 | 579,15 |
| PS1 | 1,001 | 6,45 | 0,645 | 644,36 |
| PS2 | 1,003 | 4,88 | 0,488 | 486,54 |
| PS3 | 1,113 | 5,77 | 0,577 | 518,42 |
| PS4 | 0,989 | 4,17 | 0,417 | 421,64 |
| PS6 | 0,997 | 4,63 | 0,463 | 464,39 |
| PS7 | 1,003 | 5,08 | 0,508 | 506,48 |
| PS8 | 0,998 | 4,43 | 0,443 | 443,89 |
| PS9 | 1,060 | 4,62 | 0,462 | 435,85 |
| PS10 | 1,027 | 4,87 | 0,487 | 474,20 |
| PS11 | 1,21 | 6,00 | 0,600 | 496,28 |
| PS12 | 1,01 | 6,11 | 0,611 | 603,16 |

| échan. | poids 2 | conc. 2 | masse2 Pb | Conc. 2 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Pb) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 1,011 | 4,21 | 0,421 | 416,42 |
| BE2 | 1,036 | 6,02 | 0,602 | 581,08 |
| PS1 | 1,007 | 6,27 | 0,627 | 622,64 |
| PS2 | 0,996 | 4,87 | 0,487 | 488,96 |
| PS3 | 1,115 | 5,61 | 0,561 | 503,14 |
| PS4 | 0,600 | 2,27 | 0,227 | 378,33 |
| PS6 | 1,009 | 4,71 | 0,471 | 466,80 |
| PS7 | 1,003 | 5,14 | 0,514 | 512,46 |
| PS8 | 0,995 | 4,20 | 0,420 | 422,11 |
| PS9 | 1,013 | 4,80 | 0,480 | 473,84 |
| PS10 | 1,027 | 4,96 | 0,496 | 482,96 |
| PS11 | 1,21 | 5,92 | 0,592 | 489,66 |
| PS12 | 1,04 | 6,33 | 0,633 | 611,00 |

| échant. | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|---------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| BE1 | 408,51 | 7,908 | 1,94 |
| BE2 | 580,12 | 0,963 | 0,17 |
| PS1 | 633,50 | -10,857 | -1,71 |
| PS2 | 487,75 | 1,21 | 0,25 |
| PS3 | 510,78 | -7,640 | -1,50 |
| PS4 | 399,99 | -21,652 | -5,41 |
| PS6 | 465,60 | 1,203 | 0,26 |
| PS7 | 509,47 | 2,991 | 0,59 |
| PS8 | 433,00 | -10,889 | -2,51 |
| PS9 | 454,84 | 18,996 | 4,18 |
| PS10 | 478,58 | 4,382 | 0,92 |
| PS11 | 492,97 | -3,309 | -0,67 |
| PS12 | 607,08 | 3,922 | 0,65 |

G2. Zinc total particulaire mesures pendant l'événement pluvial du 19 Octobre au bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des échantillons.

| échan. | poids 1 | conc. 1 | masse1 Zn | Conc. 1 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Zn) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 0,996 | 44,00 | 4,400 | 4417,67 |
| BE2 | 1,017 | 25,00 | 2,500 | 2458,21 |
| PS1 | 1,001 | 21,00 | 2,100 | 2097,90 |
| PS2 | 1,003 | 31,00 | 3,100 | 3090,73 |
| PS3 | 1,113 | 31,00 | 3,100 | 2785,27 |
| PS4 | 0,989 | 36,00 | 3,600 | 3640,04 |
| PS6 | 0,997 | 32,00 | 3,200 | 3209,63 |
| PS7 | 1,003 | 34,00 | 3,400 | 3389,83 |
| PS8 | 0,998 | 21,00 | 2,100 | 2104,21 |
| PS9 | 1,060 | 25,00 | 2,500 | 2358,49 |
| PS10 | 1,027 | 28,00 | 2,800 | 2726,39 |
| PS11 | 1,209 | 26,000 | 2,600 | 2150,54 |
| PS12 | 1,013 | 26,000 | 2,600 | 2566,63 |

| échan. | poids 2 | conc. 2 | masse2 Zn | Conc. 2 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Zn) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 1,011 | 45,00 | 4,500 | 4451,04 |
| BE2 | 1,036 | 23,00 | 2,300 | 2220,08 |
| PS1 | 1,007 | 22,00 | 2,200 | 2184,71 |
| PS2 | 0,996 | 31,00 | 3,100 | 3112,45 |
| PS3 | 1,115 | 30,00 | 3,000 | 2690,58 |
| PS4 | 0,600 | 22,00 | 2,200 | 3666,67 |
| PS6 | 1,009 | 34,00 | 3,400 | 3369,67 |
| PS7 | 1,003 | 34,00 | 3,400 | 3389,83 |
| PS8 | 0,995 | 21,00 | 2,100 | 2110,55 |
| PS9 | 1,013 | 26,00 | 2,600 | 2566,63 |
| PS10 | 1,027 | 30,00 | 3,000 | 2921,13 |
| PS11 | 1,209 | 25,000 | 2,500 | 2067,82 |
| PS12 | 1,036 | 26,000 | 2,600 | 2509,65 |

| échant. | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|---------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| BE1 | 4434,35 | 16,684 | 0,38 |
| BE2 | 2339,14 | -119,067 | -5,09 |
| PS1 | 2141,30 | 43,402 | 2,03 |
| PS2 | 3101,59 | 10,86 | 0,35 |
| PS3 | 2737,92 | -47,341 | -1,73 |
| PS4 | 3653,35 | 13,313 | 0,36 |
| PS6 | 3289,65 | 80,022 | 2,43 |
| PS7 | 3389,83 | 0,000 | 0,00 |
| PS8 | 2107,38 | 3,172 | 0,15 |
| PS9 | 2462,56 | 104,072 | 4,23 |
| PS10 | 2823,76 | 97,371 | 3,45 |
| PS11 | 2109,18 | -41,356 | -1,96 |
| PS12 | 2538,14 | -28,491 | -1,12 |

G3. Cadmium total particulaire mesures pendant l'événement pluvial du 19 Octobre au bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des échantillons.

| échan. | poids 1 | conc. 1 | masse1 Cd | Conc. 1 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cd) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 0,996 | 9,80 | 0,980 | 983,94 |
| BE2 | 1,017 | 3,00 | 0,300 | 294,99 |
| PS1 | 1,001 | 1,80 | 0,180 | 179,82 |
| PS2 | 1,003 | 4,80 | 0,480 | 478,56 |
| PS3 | 1,113 | 4,80 | 0,480 | 431,27 |
| PS4 | 0,989 | 4,60 | 0,460 | 465,12 |
| PS6 | 0,997 | 5,60 | 0,560 | 561,69 |
| PS7 | 1,003 | 6,60 | 0,660 | 658,03 |
| PS8 | 0,998 | 3,40 | 0,340 | 340,68 |
| PS9 | 1,060 | 4,20 | 0,420 | 396,23 |
| PS10 | 1,027 | 4,20 | 0,420 | 408,96 |
| PS11 | 1,21 | 3,80 | 0,380 | 314,31 |
| PS12 | 1,01 | 3,20 | 0,320 | 315,89 |

| échan. | poids 2 | conc. 2 | masse2 Cd | Conc. 2 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cd) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 1,011 | 10,20 | 1,020 | 1008,90 |
| BE2 | 1,036 | 2,60 | 0,260 | 250,97 |
| PS1 | 1,007 | 1,80 | 0,180 | 178,75 |
| PS2 | 0,996 | 4,80 | 0,480 | 481,93 |
| PS3 | 1,115 | 5,00 | 0,500 | 448,43 |
| PS4 | 0,600 | 2,60 | 0,260 | 433,33 |
| PS6 | 1,009 | 5,80 | 0,580 | 574,83 |
| PS7 | 1,003 | 6,40 | 0,640 | 638,09 |
| PS8 | 0,995 | 3,20 | 0,320 | 321,61 |
| PS9 | 1,013 | 4,20 | 0,420 | 414,61 |
| PS10 | 1,027 | 4,40 | 0,440 | 428,43 |
| PS11 | 1,21 | 3,60 | 0,360 | 297,77 |
| PS12 | 1,04 | 3,40 | 0,340 | 328,19 |

| échant. | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|---------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| BE1 | 996,42 | 12,483 | 1,25 |
| BE2 | 272,98 | -22,010 | -8,06 |
| PS1 | 179,28 | -0,536 | -0,30 |
| PS2 | 480,25 | 1,68 | 0,35 |
| PS3 | 439,85 | 8,582 | 1,95 |
| PS4 | 449,22 | -15,891 | -3,54 |
| PS6 | 568,26 | 6,571 | 1,16 |
| PS7 | 648,06 | -9,970 | -1,54 |
| PS8 | 331,14 | -9,537 | -2,88 |
| PS9 | 405,42 | 9,192 | 2,27 |
| PS10 | 418,70 | 9,737 | 2,33 |
| PS11 | 306,04 | -8,271 | -2,70 |
| PS12 | 322,04 | 6,146 | 1,91 |

G4. Cuivre total particulaire mesures pendant l'événement pluvial du 19 Octobre au bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des échantillons.

| échan. | poids 1 | conc. 1 | masse1 Cu | Conc. 1 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cu) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 0,996 | 6,65 | 0,665 | 667,67 |
| BE2 | 1,017 | 4,17 | 0,417 | 410,03 |
| PS1 | 1,001 | 3,11 | 0,311 | 310,69 |
| PS2 | 1,003 | 4,52 | 0,452 | 450,65 |
| PS3 | 1,113 | 4,78 | 0,478 | 429,47 |
| PS4 | 0,989 | 3,29 | 0,329 | 332,66 |
| PS6 | 0,997 | 5,05 | 0,505 | 506,52 |
| PS7 | 1,003 | 5,35 | 0,535 | 533,40 |
| PS8 | 0,998 | 3,63 | 0,363 | 363,73 |
| PS9 | 1,060 | 4,34 | 0,434 | 409,43 |
| PS10 | 1,027 | 5,19 | 0,519 | 505,36 |
| PS11 | 1,21 | 4,38 | 0,438 | 362,28 |
| PS12 | 1,01 | 4,67 | 0,467 | 461,01 |

| échan. | poids 2 | conc. 2 | masse2 Cu | Conc. 2 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cu) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 1,011 | 7,00 | 0,700 | 692,38 |
| BE2 | 1,036 | 4,72 | 0,472 | 455,60 |
| PS1 | 1,007 | 2,91 | 0,291 | 288,98 |
| PS2 | 0,996 | 4,45 | 0,445 | 446,79 |
| PS3 | 1,115 | 4,44 | 0,444 | 398,21 |
| PS4 | 0,600 | 1,92 | 0,192 | 320,00 |
| PS6 | 1,009 | 5,08 | 0,508 | 503,47 |
| PS7 | 1,003 | 5,08 | 0,508 | 506,48 |
| PS8 | 0,995 | 3,54 | 0,354 | 355,78 |
| PS9 | 1,013 | 4,43 | 0,443 | 437,31 |
| PS10 | 1,027 | 5,06 | 0,506 | 492,70 |
| PS11 | 1,21 | 4,44 | 0,444 | 367,25 |
| PS12 | 1,04 | 4,88 | 0,488 | 471,04 |

| échant. | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|---------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| BE1 | 680,03 | 12,357 | 1,82 |
| BE2 | 432,81 | 22,784 | 5,26 |
| PS1 | 299,83 | -10,856 | -3,62 |
| PS2 | 448,72 | -1,93 | -0,43 |
| PS3 | 413,84 | -15,632 | -3,78 |
| PS4 | 326,33 | -6,330 | -1,94 |
| PS6 | 504,99 | -1,525 | -0,30 |
| PS7 | 519,94 | -13,460 | -2,59 |
| PS8 | 359,75 | -3,974 | -1,10 |
| PS9 | 423,37 | 13,940 | 3,29 |
| PS10 | 499,03 | -6,329 | -1,27 |
| PS11 | 364,76 | 2,481 | 0,68 |
| PS12 | 466,02 | 5,018 | 1,08 |

G5. Fer totaux particulaire mesures pendant l'événement pluvial du 19 Octobre au bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des échantillons.

| échan. | poids 1 | conc. 1 | masse1 Fe | Conc. 1 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Fe) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 0,996 | 421,00 | 42,100 | 42269,08 |
| BE2 | 1,017 | 275,00 | 27,500 | 27040,31 |
| PS1 | 1,001 | 225,00 | 22,500 | 22477,52 |
| PS2 | 1,003 | 272,00 | 27,200 | 27118,64 |
| PS3 | 1,113 | 306,00 | 30,600 | 27493,26 |
| PS4 | 0,989 | 229,00 | 22,900 | 23154,70 |
| PS6 | 0,997 | 281,00 | 28,100 | 28184,55 |
| PS7 | 1,003 | 298,00 | 29,800 | 29710,87 |
| PS8 | 0,998 | 206,00 | 20,600 | 20641,28 |
| PS9 | 1,060 | 227,00 | 22,700 | 21415,09 |
| PS10 | 1,027 | 250,00 | 25,000 | 24342,75 |
| PS11 | 1,209 | 283,000 | 28,300 | 23407,78 |
| PS12 | 1,013 | 232,000 | 23,200 | 22902,27 |

| échan. | poids 2 | conc. 2 | masse2 Fe | Conc. 2 |
|--------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Fe) | mg/kg m.s. |
| BE1 | 1,011 | 434,00 | 43,400 | 42927,79 |
| BE2 | 1,036 | 261,00 | 26,100 | 25193,05 |
| PS1 | 1,007 | 240,00 | 24,000 | 23833,17 |
| PS2 | 0,996 | 274,00 | 27,400 | 27510,04 |
| PS3 | 1,115 | 308,00 | 30,800 | 27623,32 |
| PS4 | 0,600 | 136,00 | 13,600 | 22666,67 |
| PS6 | 1,009 | 292,00 | 29,200 | 28939,54 |
| PS7 | 1,003 | 284,00 | 28,400 | 28315,05 |
| PS8 | 0,995 | 216,00 | 21,600 | 21708,54 |
| PS9 | 1,013 | 228,00 | 22,800 | 22507,40 |
| PS10 | 1,027 | 256,00 | 25,600 | 24926,97 |
| PS11 | 1,209 | 280,000 | 28,000 | 23159,64 |
| PS12 | 1,036 | 232,000 | 23,200 | 22393,82 |

| échant. | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|---------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| BE1 | 42598,44 | 329,359 | 0,77 |
| BE2 | 26116,68 | -923,632 | -3,54 |
| PS1 | 23155,35 | 677,823 | 2,93 |
| PS2 | 27314,34 | 195,70 | 0,72 |
| PS3 | 27558,29 | 65,028 | 0,24 |
| PS4 | 22910,68 | -244,018 | -1,07 |
| PS6 | 28562,05 | 377,495 | 1,32 |
| PS7 | 29012,96 | -697,906 | -2,41 |
| PS8 | 21174,91 | 533,630 | 2,52 |
| PS9 | 21961,25 | 546,155 | 2,49 |
| PS10 | 24634,86 | 292,113 | 1,19 |
| PS11 | 23283,71 | -124,069 | -0,53 |
| PS12 | 22648,05 | -254,224 | -1,12 |

G6. Manganèse total particulaire mesures pendant l'événement pluvial du 19 Octobre au bassin de Béquigneaux (mg/kg m.s.). Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des échantillons.

| échan. | poids 1 | conc. 1 | masse1 Mn | Conc. 1 |
|--------|----------|---------|-----------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Mn | mg/kg m.s. |
| BE1 | 0,996 | 3,18 | 0,318 | 319,28 |
| BE2 | 1,017 | 2,23 | 0,223 | 219,27 |
| PS1 | 1,001 | 2,63 | 0,263 | 262,74 |
| PS2 | 1,003 | 2,49 | 0,249 | 248,26 |
| PS3 | 1,113 | 2,82 | 0,282 | 253,37 |
| PS4 | 0,989 | 2,82 | 0,282 | 285,14 |
| PS6 | 0,997 | 2,57 | 0,257 | 257,77 |
| PS7 | 1,003 | 2,71 | 0,271 | 270,19 |
| PS8 | 0,998 | 2,44 | 0,244 | 244,49 |
| PS9 | 1,060 | 2,23 | 0,223 | 210,38 |
| PS10 | 1,027 | 2,47 | 0,247 | 240,51 |
| PS11 | 1,209 | 2,9 | 0,290 | 239,87 |
| PS12 | 1,013 | 2,26 | 0,226 | 223,10 |

| échan. | poids 2 | conc. 2 | masse2 Mn | Conc. 2 |
|--------|----------|---------|-----------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Mn | mg/kg m.s. |
| BE1 | 1,011 | 3,19 | 0,319 | 315,53 |
| BE2 | 1,036 | 2,21 | 0,221 | 213,32 |
| PS1 | 1,007 | 2,59 | 0,259 | 257,20 |
| PS2 | 0,996 | 2,44 | 0,244 | 244,98 |
| PS3 | 1,115 | 2,86 | 0,286 | 256,50 |
| PS4 | 0,600 | 1,65 | 0,165 | 275,00 |
| PS6 | 1,009 | 2,58 | 0,258 | 255,70 |
| PS7 | 1,003 | 2,61 | 0,261 | 260,22 |
| PS8 | 0,995 | 2,36 | 0,236 | 237,19 |
| PS9 | 1,013 | 2,22 | 0,222 | 219,15 |
| PS10 | 1,027 | 2,46 | 0,246 | 239,53 |
| PS11 | 1,209 | 2,9 | 0,290 | 239,87 |
| PS12 | 1,036 | 2,32 | 0,232 | 223,94 |

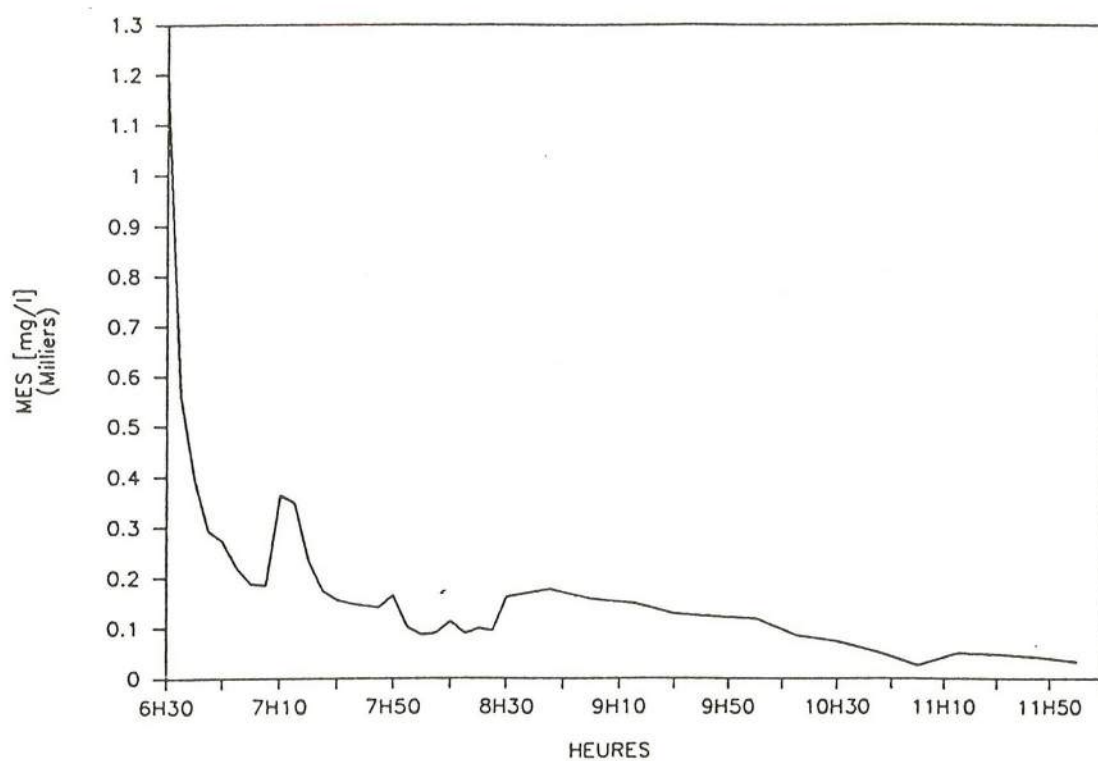
| échant. | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|---------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| BE1 | 317,40 | -1,874 | -0,59 |
| BE2 | 216,30 | -2,976 | -1,38 |
| PS1 | 259,97 | -2,769 | -1,07 |
| PS2 | 246,62 | -1,64 | -0,66 |
| PS3 | 254,94 | 1,566 | 0,61 |
| PS4 | 280,07 | -5,068 | -1,81 |
| PS6 | 256,74 | -1,037 | -0,40 |
| PS7 | 265,20 | -4,985 | -1,88 |
| PS8 | 240,84 | -3,652 | -1,52 |
| PS9 | 214,76 | 4,387 | 2,04 |
| PS10 | 240,02 | -0,487 | -0,20 |
| PS11 | 239,87 | 0,000 | 0,00 |
| PS12 | 223,52 | 0,419 | 0,19 |

ANNEXE H

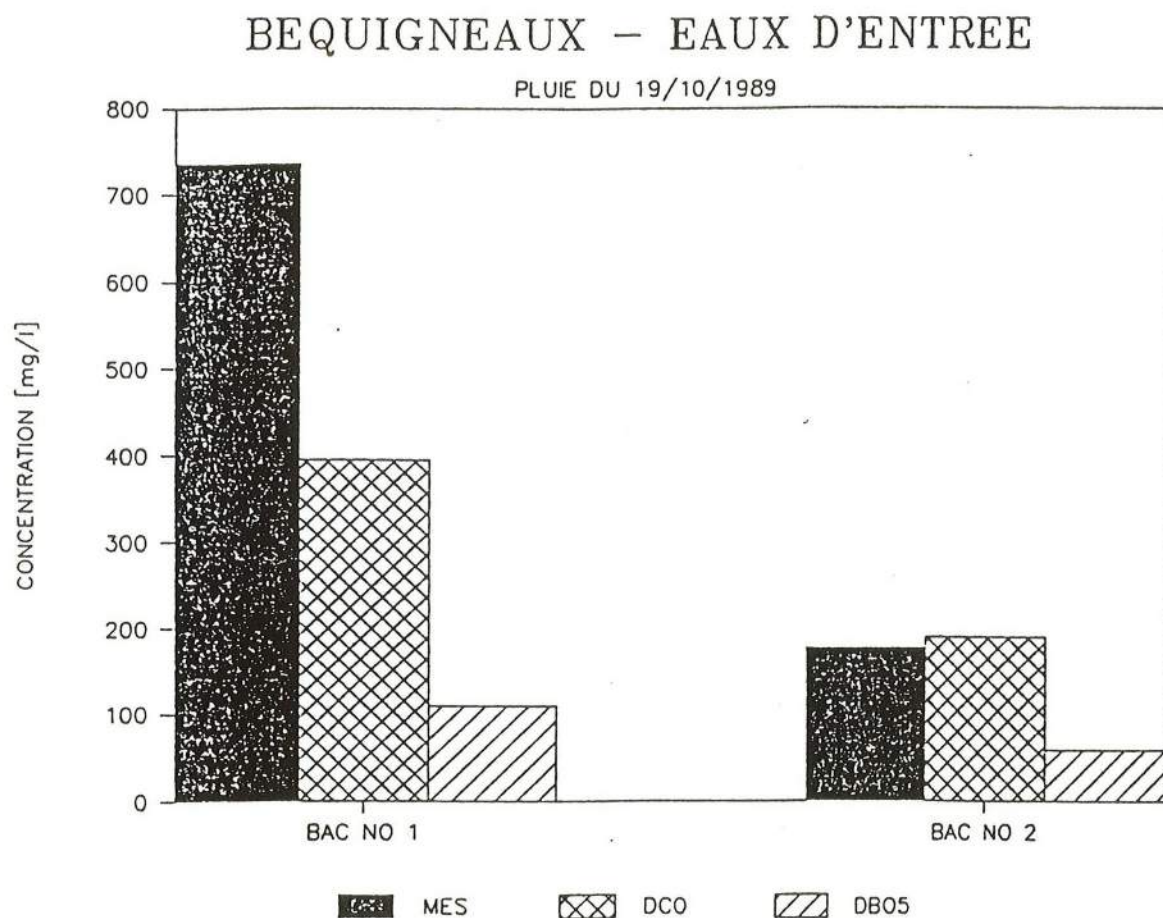
CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX PLUVIALES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX

H1. Pollutogramme du matières en suspension (MES)

BEQUIGNEAUX - MES DE 19/10/1989



H2. Concentrations de la demande chimique d'oxygène (DCO) et demande biologique de oxygène en jours (DBO5) au bassin de Béquigneaux

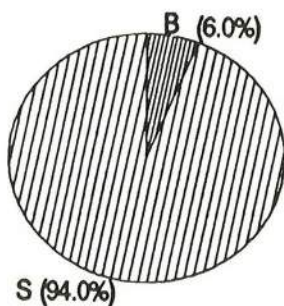
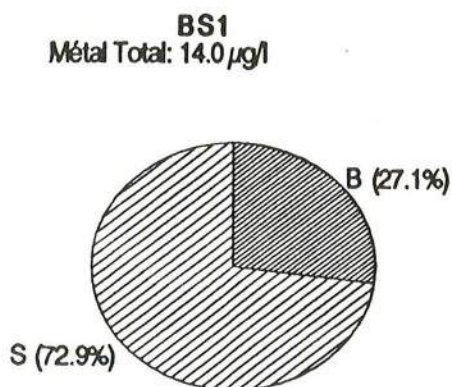
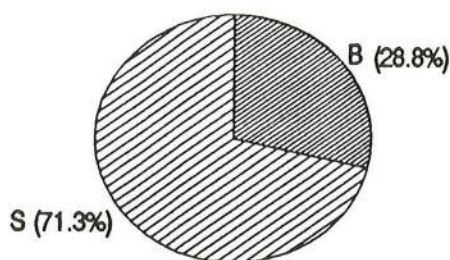
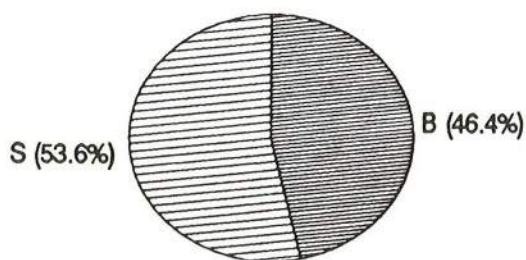
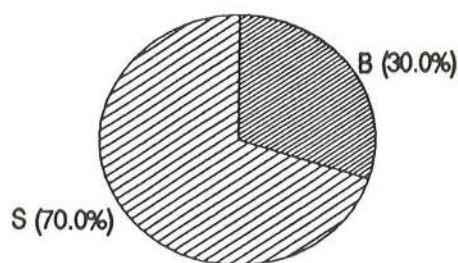
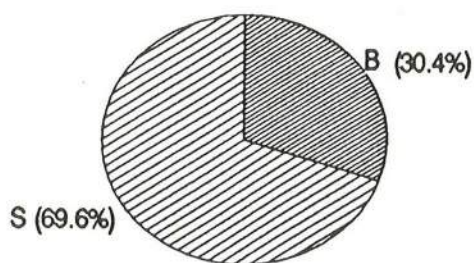


ANNEXE I

REPARTITION DES METAUX DISSOUS DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX

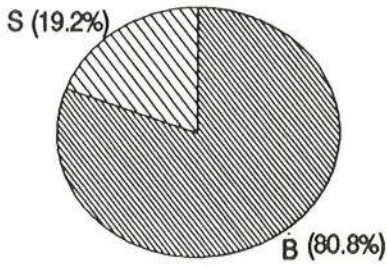
II. Répartition du plomb dissous dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux, voir paragraphe 3.3.10 pour l'explication des fractions. Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons ($\mu\text{g/l}$) | | | | | |
|---------------|----------|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | BE1 | BE2 | BS1 | BS2 | BS3 | BS4 |
| Biodisponible | B | 3,10 | 2,70 | 6,50 | 2,30 | 1,90 | 0,30 |
| Stable | S | 7,10 | 6,30 | 7,50 | 5,70 | 5,10 | 4,70 |

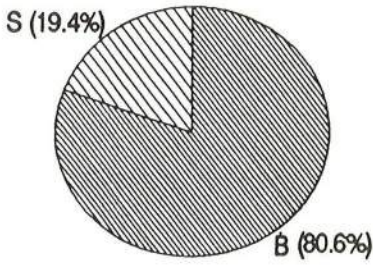


12. Répartition du zinc dissous dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux, voir paragraphe 3.3.10 pour l'explication des fractions. Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des sites d'échantillonnage.

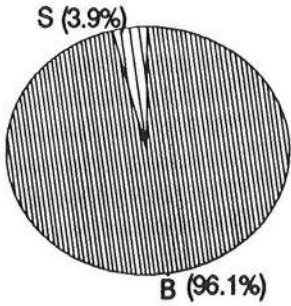
| Fractions | Symboles | Echantillons (µg/l) | | | | | |
|---------------|----------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | BE1 | BE2 | BS1 | BS2 | BS3 | BS4 |
| Biodisponible | B | 8,08 | 14,50 | 74,95 | 50,37 | 42,94 | 48,95 |
| Stable | S | 1,92 | 3,50 | 3,05 | 2,63 | 4,06 | 5,05 |



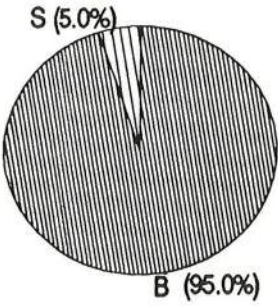
BE1
Métal Total: 10.0 µg/l



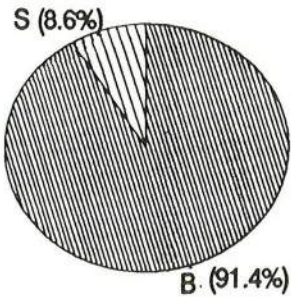
BE2
Métal Total: 18.0 µg/l



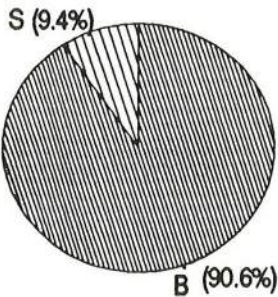
BS1
Métal Total: 78.0 µg/l



BS2
Métal Total: 53.0 µg/l



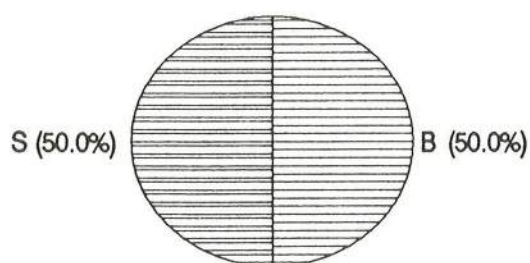
BS3
Métal Total: 47.0 µg/l



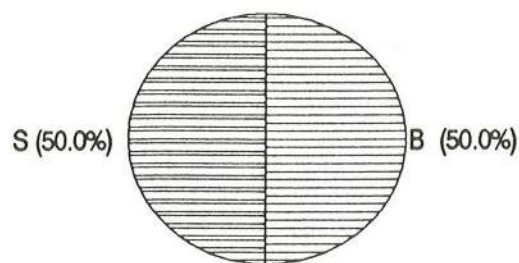
BS4
Métal Total: 54.0 µg/l

13. Répartition du cadmium dissous dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux, voir paragraphe 3.3.10 pour l'explication des fractions. Voir paragraphe 3.3.6 pour identification des sites d'échantillonnage.

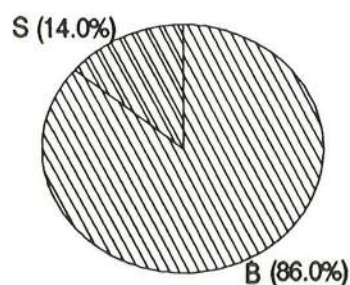
| Fractions | Symboles | Echantillons ($\mu\text{g/l}$) | | | | | |
|---------------|----------|----------------------------------|------|-------|------|------|------|
| | | BE1 | BE2 | BS1 | BS2 | BS3 | BS4 |
| Biodisponible | B | 0,50 | 0,90 | 10,40 | 3,50 | 1,50 | 3,50 |
| Stable | S | 0,50 | 0,90 | 1,70 | 0,80 | 1,30 | 0,80 |



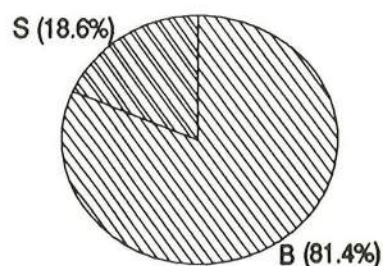
BE1
Métal Total: 1.0 $\mu\text{g/l}$



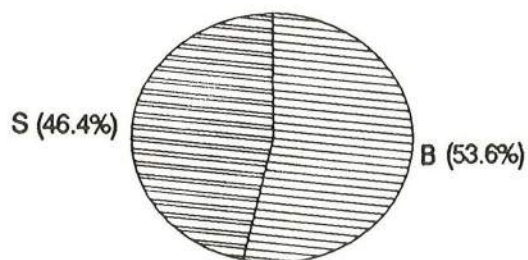
BE2
Métal Total: 1.8 $\mu\text{g/l}$



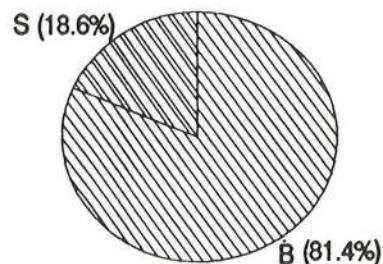
BS1
Métal Total: 12.10 $\mu\text{g/l}$



BS2
Métal Total: 4.30 $\mu\text{g/l}$



BS3
Métal Total: 2.80 $\mu\text{g/l}$



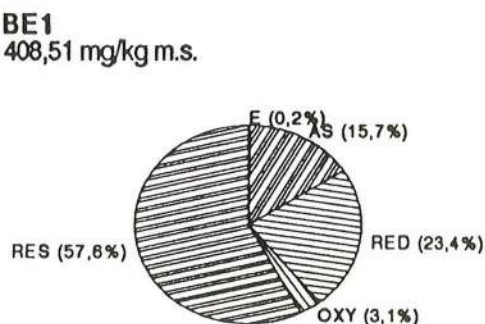
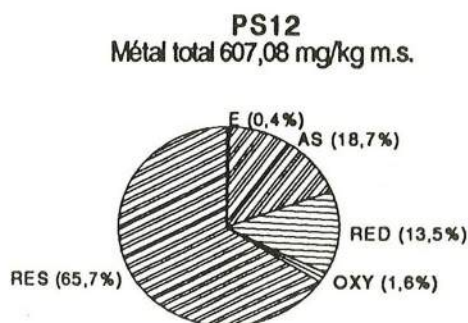
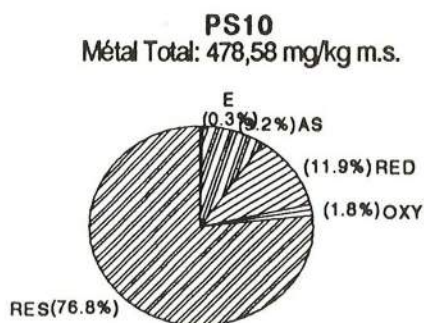
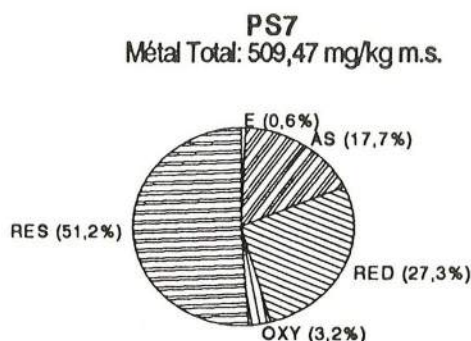
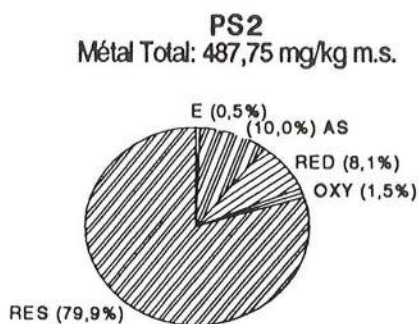
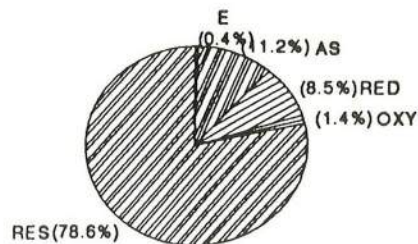
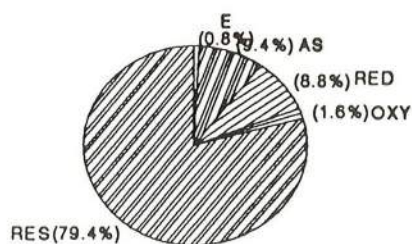
BS4
Métal Total: 4.30 $\mu\text{g/l}$

ANNEXE J

REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES ECHANTILLONS PRELEVES AU BASSIN DE BEQUIGNEAUX

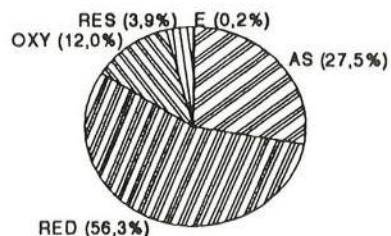
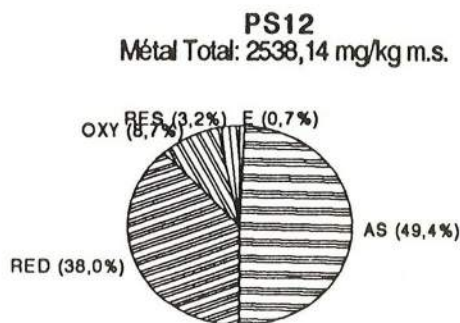
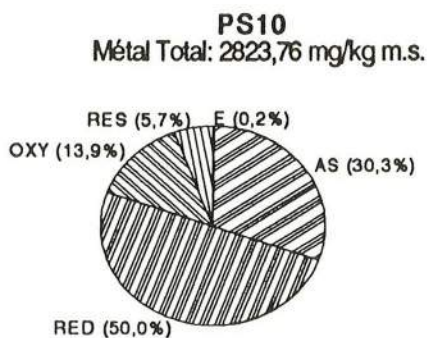
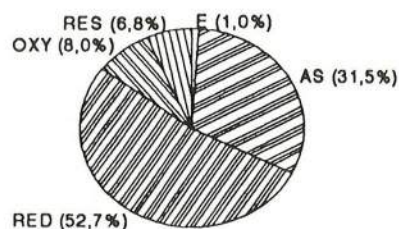
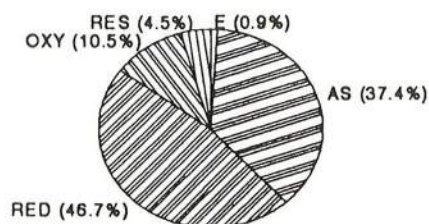
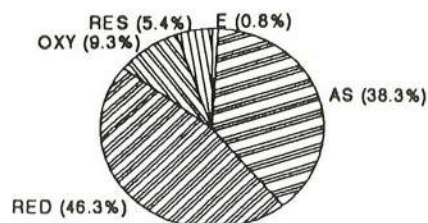
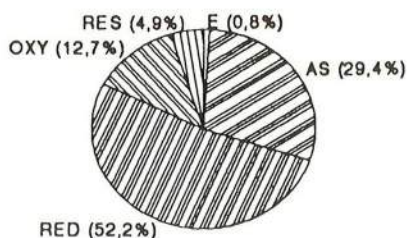
11. Répartition du plomb particulaire dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2. Voir figure 3.22 pour l'identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | | PS2 | PS7 | PS10 | PS12 | BE1 | BE2 | BS | |
| Echangeable | E | 4,86 | 2,37 | 2,71 | 3,35 | 1,52 | 2,85 | 1,43 | |
| Acido-Soluble | AS | 58,15 | 61,32 | 53,52 | 100,48 | 41,55 | 119,92 | 131,01 | |
| Réductible | RED | 54,74 | 46,71 | 43,31 | 154,64 | 53,82 | 86,71 | 195,86 | |
| Oxydable | OXY | 9,78 | 7,47 | 8,09 | 18,25 | 7,95 | 10,44 | 25,81 | |
| Résiduel | RES | 492,01 | 431,74 | 426,55 | 289,82 | 347,77 | 422,11 | 482,02 | |



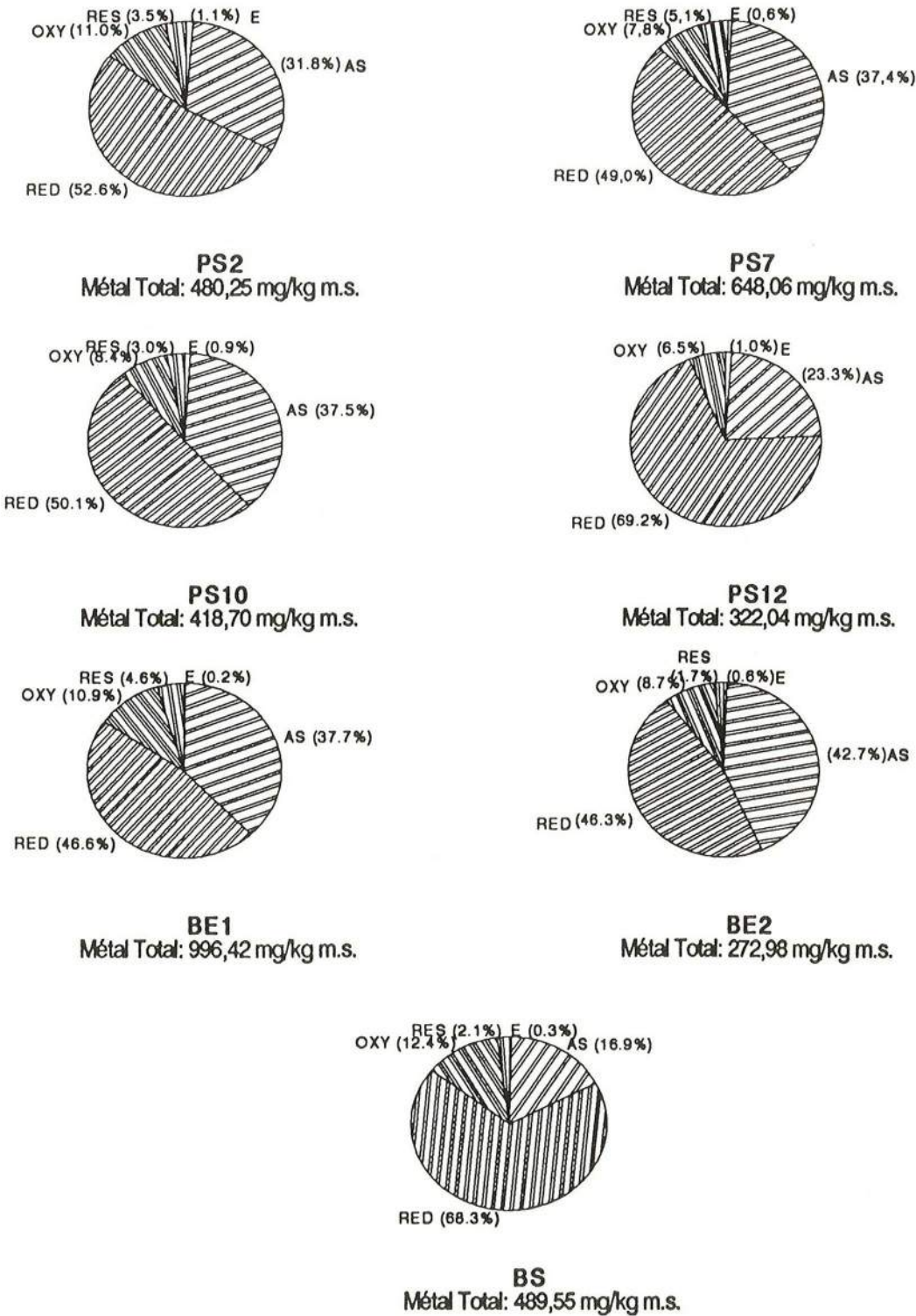
J2. Répartition du zinc particulaire dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2. Voir figure 3.22 pour l'identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--|
| | | PS2 | PS7 | PS10 | PS12 | BE1 | BE2 | BS | |
| Echangeable | E | 30,49 | 28,30 | 27,77 | 26,16 | 10,03 | 16,90 | 10,63 | |
| Acido-Soluble | AS | 1096,59 | 1395,46 | 1166,66 | 802,11 | 1452,85 | 1232,44 | 1202,80 | |
| Réductible | RED | 1945,16 | 1684,81 | 1459,43 | 1341,51 | 2396,29 | 948,41 | 2463,38 | |
| Oxydable | OXY | 475,41 | 337,04 | 329,13 | 204,92 | 664,78 | 218,39 | 526,91 | |
| Résiduel | RES | 181,92 | 196,85 | 139,00 | 172,29 | 270,94 | 80,65 | 170,97 | |



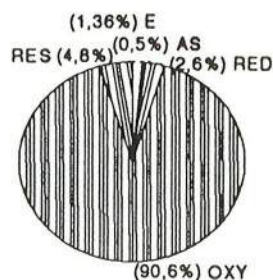
13. Répartition du cadmium particulaire dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2. Voir figure 3.22 pour l'identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | | PS2 | PS7 | PS10 | PS12 | BE1 | BE2 | BS | |
| Echangeable | E | 5,37 | 3,35 | 4,18 | 3,01 | 1,21 | 1,79 | 1,70 | |
| Acido-Soluble | AS | 159,27 | 199,69 | 169,36 | 72,27 | 270,34 | 136,01 | 82,64 | |
| Réductible | RED | 263,84 | 261,39 | 226,26 | 214,69 | 334,15 | 147,19 | 334,44 | |
| Oxydable | OXY | 55,34 | 41,63 | 37,82 | 20,08 | 78,47 | 27,80 | 60,47 | |
| Résiduel | RES | 17,79 | 27,16 | 13,61 | 0,00 | 33,11 | 5,45 | 10,30 | |

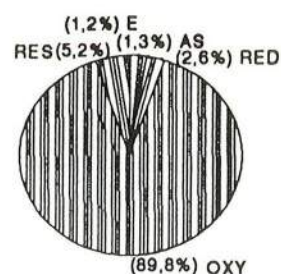
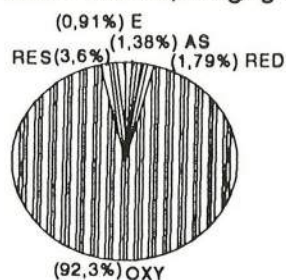


14. Répartition du cuivre particulaire dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2. Voir figure 3.22 pour l'identification des sites d'échantillonnage.

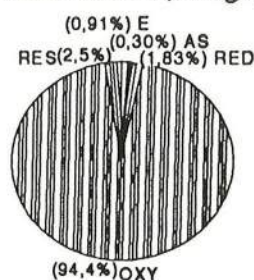
| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | | PS2 | PS7 | PS10 | PS12 | BE1 | BE2 | BS | |
| Echangeable | E | 5,77 | 5,45 | 4,60 | 4,03 | 1,21 | 2,54 | 1,71 | |
| Acido-Soluble | AS | 2,35 | 5,07 | 6,97 | 1,34 | 1,07 | 5,52 | 1,03 | |
| Réductible | RED | 11,19 | 11,89 | 9,11 | 8,05 | 11,10 | 9,36 | 12,99 | |
| Oxydable | OXY | 382,30 | 401,79 | 464,98 | 413,62 | 503,85 | 319,66 | 511,55 | |
| Résiduel | RES | 20,13 | 23,22 | 18,27 | 11,07 | 32,36 | 12,73 | 31,11 | |



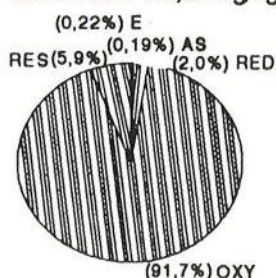
PS2
Métal Total: 448,72 mg/kg m.s.



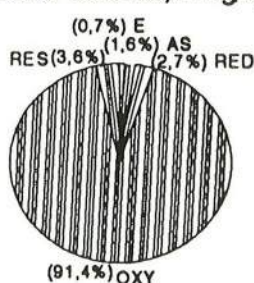
PS7
Métal Total: 519,94 mg/kg m.s.



PS10
Métal Total: 499,03 mg/kg m.s.

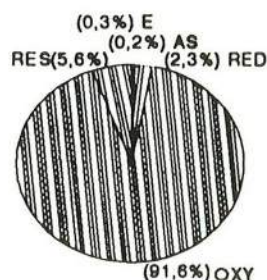


PS12
Métal Total: 466,02 mg/kg m.s.



BE1
Métal Total: 680,03 mg/kg m.s.

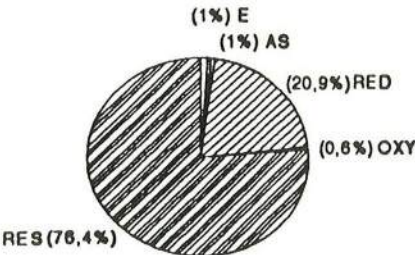
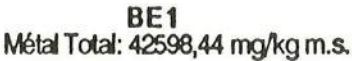
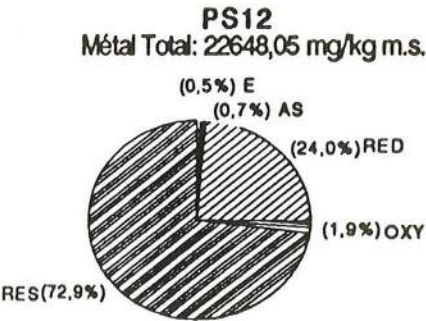
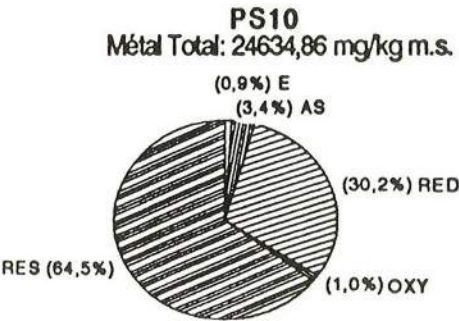
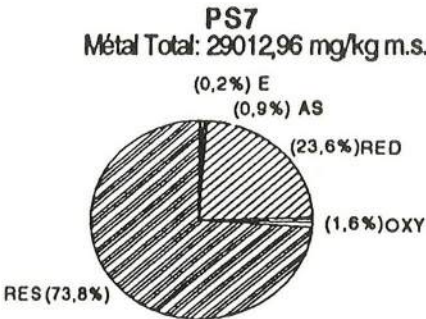
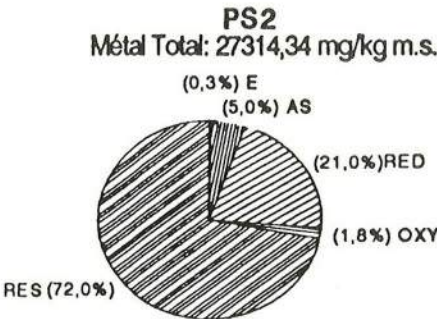
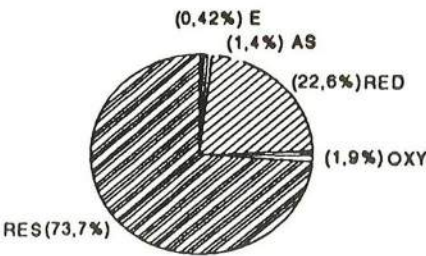
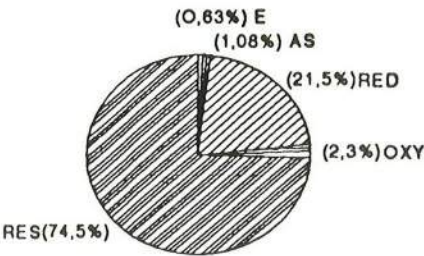
BE2
Métal Total: 432,81 mg/kg m.s.



BS
Métal Total: 558,39 mg/kg m.s.

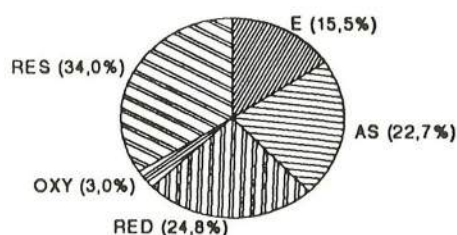
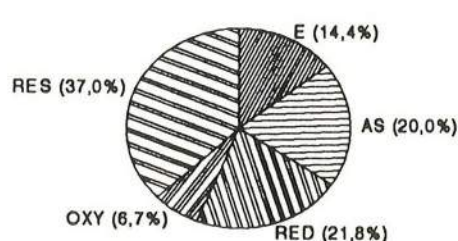
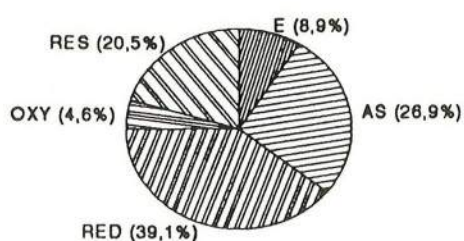
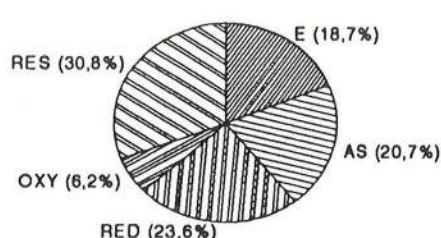
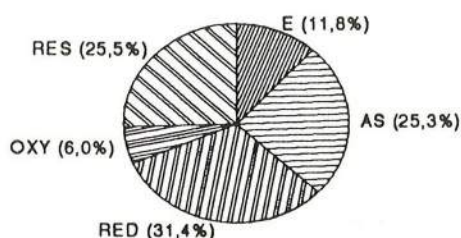
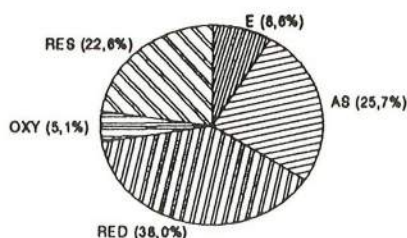
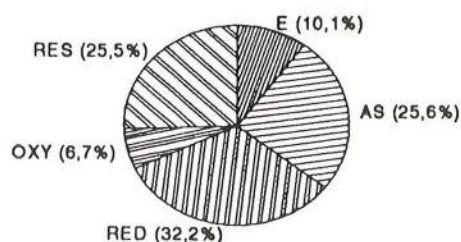
15. Répartition du fer particulaire dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2. Voir figure 3.22 pour l'identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | PS2 | PS7 | PS10 | PS12 | BE1 | BE2 | BS |
| Echangeable | E | 175,61 | 116,73 | 67,25 | 34,89 | 359,88 | 120,02 | 276,44 |
| Acido-Soluble | AS | 302,79 | 375,90 | 1192,63 | 153,71 | 1308,28 | 172,01 | 288,93 |
| Réductible | RED | 5997,07 | 6183,80 | 4982,80 | 4214,42 | 11629,51 | 5646,86 | 5639,09 |
| Oxydable | OXY | 634,93 | 513,66 | 419,05 | 277,96 | 390,45 | 443,79 | 170,35 |
| Résiduel | RES | 20721,23 | 20193,40 | 17113,85 | 13191,46 | 24872,75 | 17152,13 | 20621,07 |



16. Répartition du manganèse particulaire dans les échantillons prélevés au bassin de Béquigneaux en utilisant le protocole expérimental de la figure 1.2. Voir figure 3.22 pour l'identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--|
| | | PS2 | PS7 | PS10 | PS12 | BE1 | BE2 | BS | |
| Echangeable | E | 29,62 | 27,23 | 32,33 | 38,91 | 33,73 | 33,20 | 35,56 | |
| Acido-Soluble | AS | 75,11 | 81,69 | 69,39 | 43,01 | 102,22 | 46,03 | 52,21 | |
| Réductible | RED | 94,52 | 120,81 | 86,10 | 48,98 | 148,60 | 50,04 | 56,97 | |
| Oxydable | OXY | 19,67 | 16,10 | 16,43 | 12,78 | 17,63 | 15,47 | 7,01 | |
| Résiduel | RES | 75,02 | 71,97 | 70,05 | 63,90 | 77,78 | 85,17 | 78,28 | |



ANNEXE K

INTENSITES MOYENNES DE LA PLUIE DU 7 AOUT 1989 EN DIFFERENTS SITES DU DEPARTEMENT DE SEINE-SAINT-DENIS

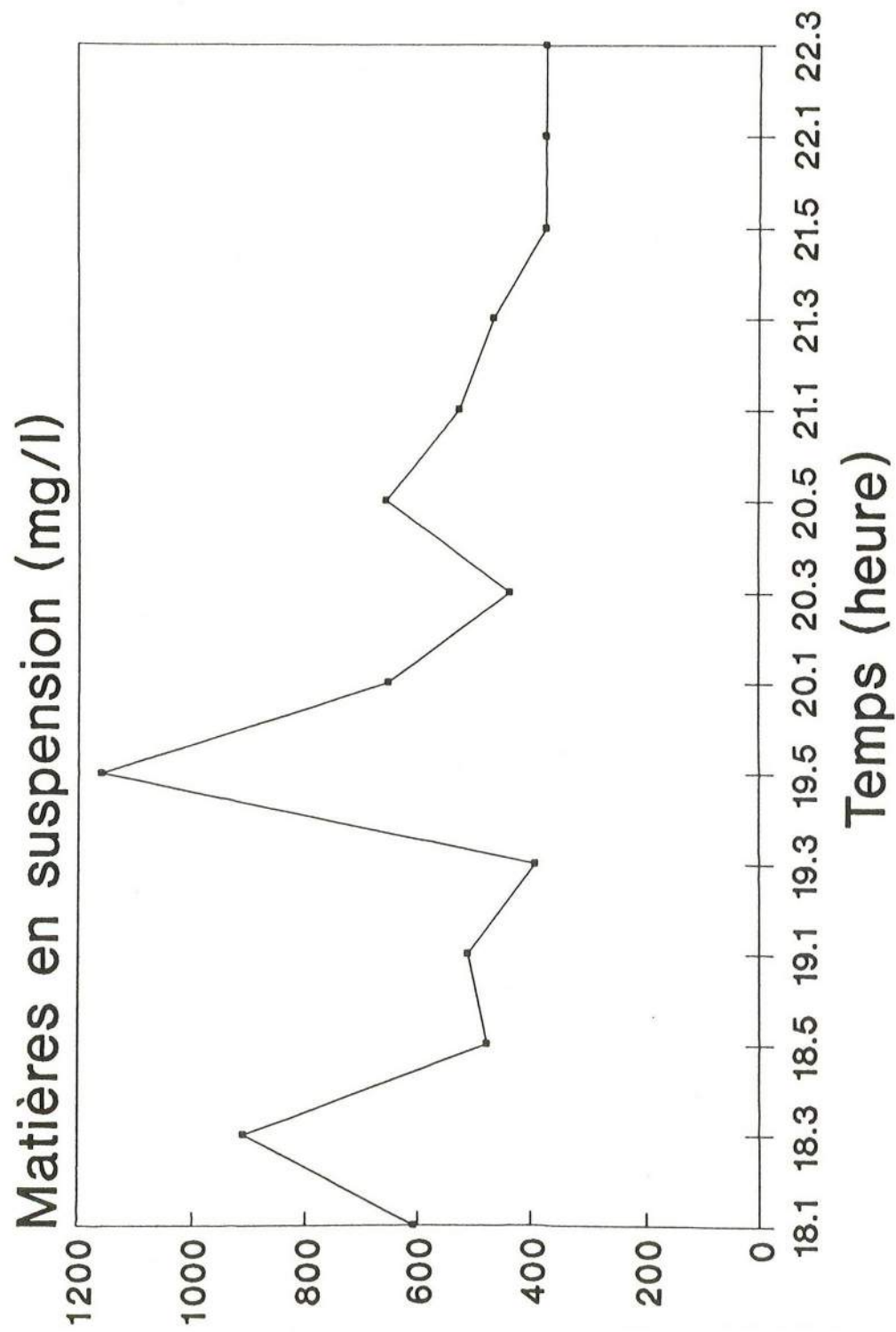
K1. Intensités moyennes de la pluie du 7 août 1989 en différents sites du département de seïne-saint-denis (Doyen L., 1990).

| Site | Intensité moy. (m m /h) | Intensité max. (m m /h) |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| Epinay | 7.3 | 115 |
| La Courneuve | 6.8 | 70 |
| Dugny | 6.1 | 90 |
| Le Blanc-Mesnil | 13.4 | 25 |
| Drancy | 4.7 | 20 |
| Bagnolet | 5.1 | 25 |
| Pantin | 5.2 | 34 |
| Neuilly Plaisance | 5 | 41 |
| Rosny s/ Bois | 4.4 | 32 |
| Neuilly s/ Marne | 6.2 | 62 |
| Clichy s/ Bois | 3.1 | 20 |
| Montfermeil | 30 | 17 |
| Livry Gargan | 3.5 | 19 |

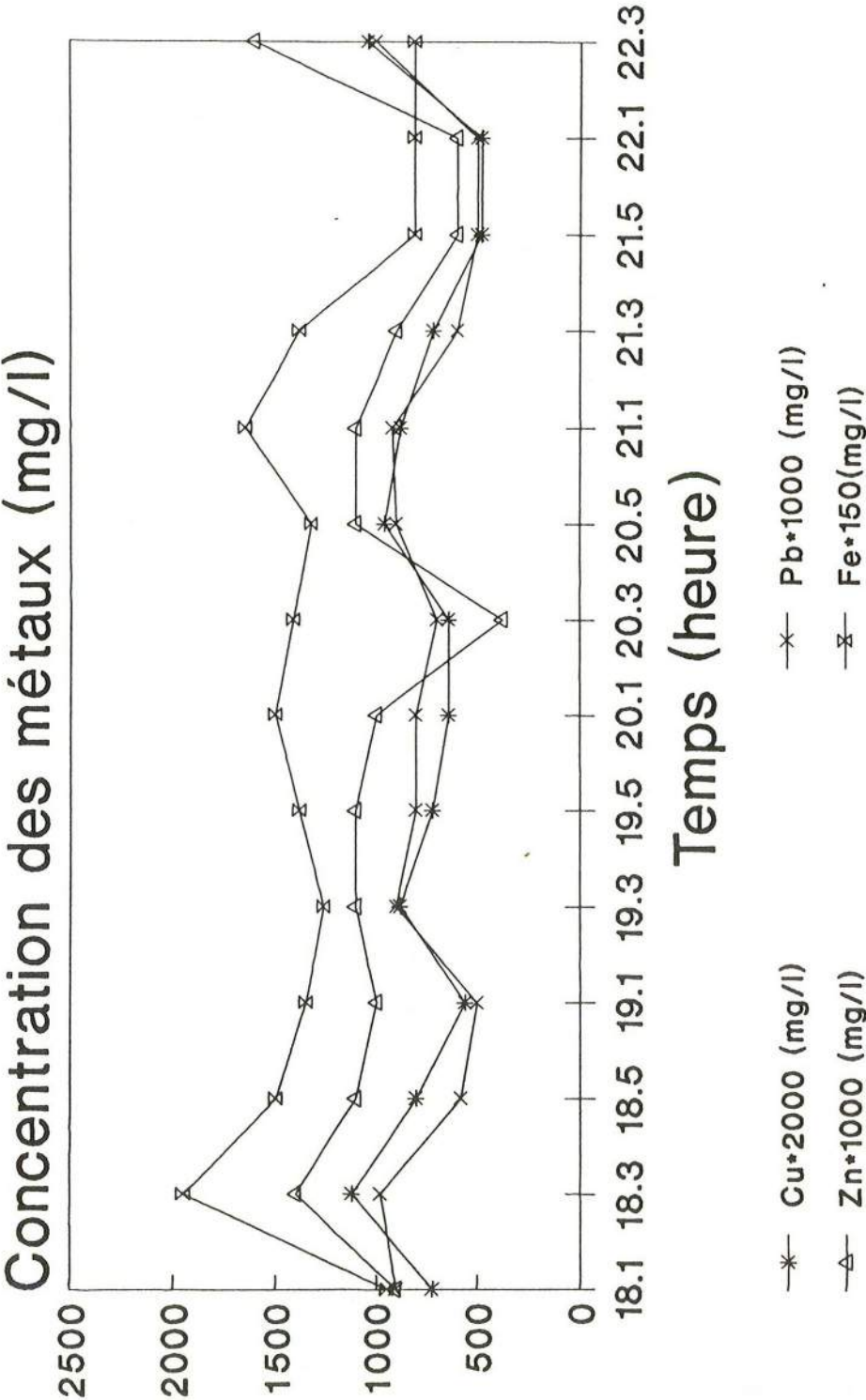
ANNEXE L

POLLUTOGRAMMES DE LA PLUIE DU 7 AOUT AU BASSIN DE LA MOLETTE

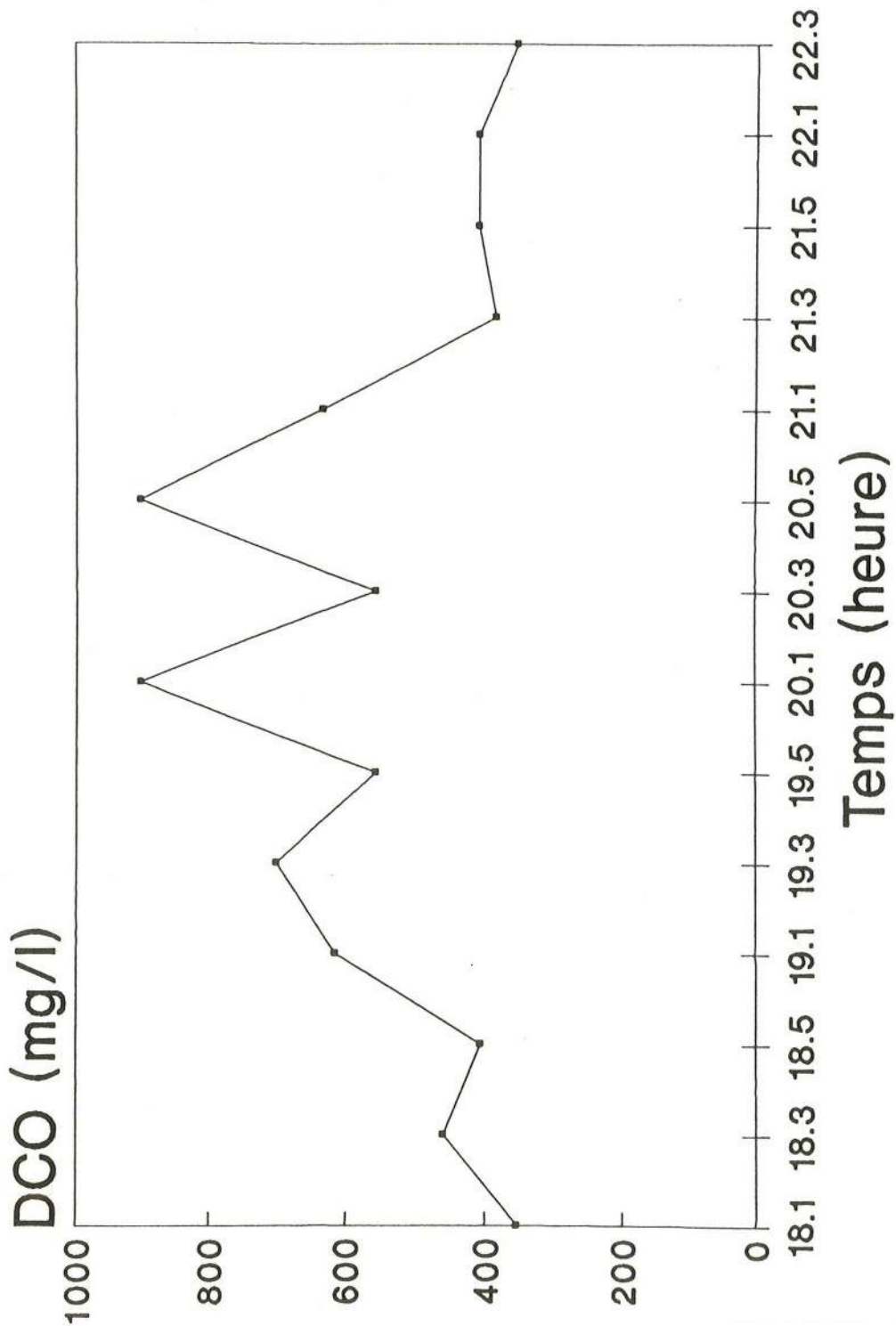
L1. Pollutogramme des matières en suspension (MES) au cours de l'événement pluvial du 7.08.89 (Doyen L., 1990).



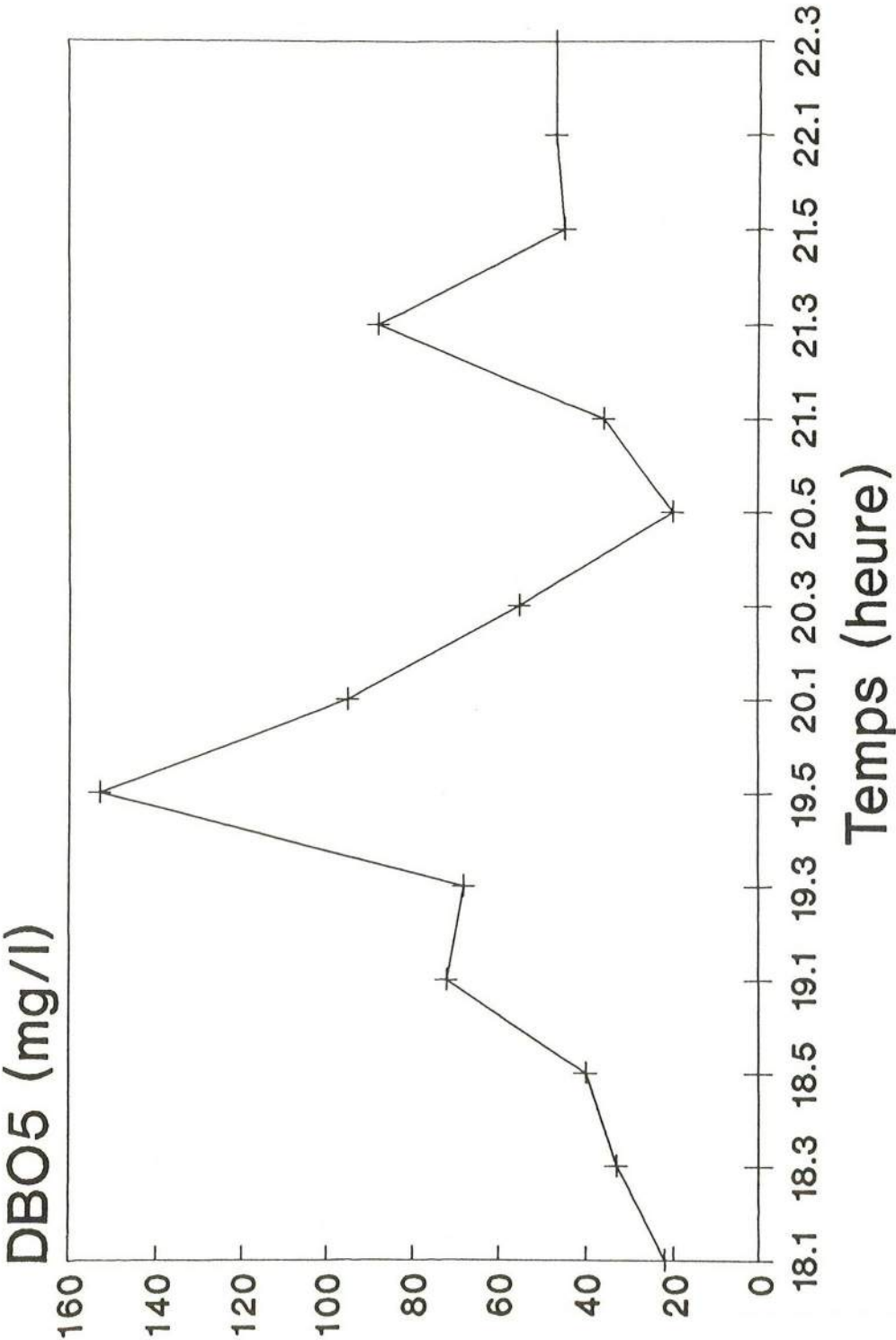
L2. Pollutogramme des métaux toxiques au cours de l'événement pluvial du 7.08.89 (Doyen L., 1990).



L3. Pollutogramme de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours de l'événement pluvial du 7.08.89 (Doyen L., 1990).



L4. Pollutogramme de la demande biologique en oxygène en 5 jours (DBO₅) au cours de l'événement pluvial du 7.08.89 (Doyen L., 1990).



ANNEXE M

METAUX TOTAUX PARTICULAIRES DES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE

M1. Plomb totaux particulaires mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| échantillon | poids 1 | conc. 1 | masse1 Pb | Conc. 1 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Pb) | mg/kg m.s. |
| ME | 0,998 | 9,61 | 0,961 | 962,93 |
| M1 | 1,011 | 7,12 | 0,712 | 704,25 |
| M2 | 1,005 | 7,75 | 0,775 | 771,14 |
| M3 | 1,008 | 10,38 | 1,038 | 1029,76 |
| M4 | 1,006 | 8,93 | 0,893 | 887,67 |
| M5 | 1,019 | 7,42 | 0,742 | 728,16 |
| M6 | 0,979 | 8,75 | 0,875 | 893,77 |
| M7 | 1,006 | 9,49 | 0,949 | 943,34 |
| M8 | 1,010 | 8,87 | 0,887 | 878,22 |
| M9 | 0,995 | 7,37 | 0,737 | 740,70 |
| M10 | 0,925 | 7,23 | 0,723 | 781,62 |

| échantillon | poids 2 | conc. 2 | masse2 Pb | Conc. 2 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Pb) | mg/kg m.s. |
| ME | 1,010 | 9,38 | 0,938 | 928,71 |
| M1 | 1,023 | 7,17 | 0,717 | 700,88 |
| M2 | 1,000 | 9,25 | 0,925 | 925,00 |
| M3 | 1,008 | 10,38 | 1,038 | 1029,76 |
| M4 | 0,997 | 8,80 | 0,880 | 882,65 |
| M5 | 1,026 | 7,60 | 0,760 | 740,74 |
| M6 | 1,038 | 8,82 | 0,882 | 849,71 |
| M7 | 0,991 | 9,13 | 0,913 | 921,29 |
| M8 | 1,009 | 8,81 | 0,881 | 873,14 |
| M9 | 1,018 | 7,58 | 0,758 | 744,60 |
| M10 | 0,940 | 7,10 | 0,710 | 755,32 |

| échantillons | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|--------------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| ME | 945,82 | -17,106 | -1,81 |
| M1 | 702,57 | -1,687 | -0,24 |
| M2 | 848,07 | 76,928 | 9,07 |
| M3 | 1029,76 | 0,000 | 0,00 |
| M4 | 885,16 | -2,513 | -0,28 |
| M5 | 734,45 | 6,288 | 0,86 |
| M6 | 871,74 | -22,029 | -2,53 |
| M7 | 932,32 | -11,024 | -1,18 |
| M8 | 875,68 | -2,538 | -0,29 |
| M9 | 742,65 | 1,947 | 0,26 |
| M10 | 768,47 | -13,151 | -1,71 |

M2. Zinc totaux particulaires mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| échantillon | poids 1 | conc. 1 | masse1 Zn | Conc. 1 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Zn) | mg/kg m.s. |
| ME | 0,998 | 20,20 | 2,020 | 2024,05 |
| M1 | 1,011 | 13,00 | 1,300 | 1285,86 |
| M2 | 1,005 | 16,00 | 1,600 | 1592,04 |
| M3 | 1,008 | 21,80 | 2,180 | 2162,70 |
| M4 | 1,006 | 14,60 | 1,460 | 1451,29 |
| M5 | 1,019 | 13,60 | 1,360 | 1334,64 |
| M6 | 0,979 | 13,80 | 1,380 | 1409,60 |
| M7 | 1,006 | 19,40 | 1,940 | 1928,43 |
| M8 | 1,010 | 16,40 | 1,640 | 1623,76 |
| M9 | 0,995 | 12,20 | 1,220 | 1226,13 |
| M10 | 0,925 | 12,00 | 1,200 | 1297,30 |

| échantillon | poids 2 | conc. 2 | masse2 Zn | Conc. 2 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Zn) | mg/kg m.s. |
| ME | 1,010 | 20,60 | 2,060 | 2039,60 |
| M1 | 1,023 | 13,20 | 1,320 | 1290,32 |
| M2 | 1,000 | 20,00 | 2,000 | 2000,00 |
| M3 | 1,008 | 19,60 | 1,960 | 1944,44 |
| M4 | 0,997 | 14,40 | 1,440 | 1444,33 |
| M5 | 1,026 | 13,20 | 1,320 | 1286,55 |
| M6 | 1,038 | 15,20 | 1,520 | 1464,35 |
| M7 | 0,991 | 18,60 | 1,860 | 1876,89 |
| M8 | 1,009 | 16,20 | 1,620 | 1605,55 |
| M9 | 1,018 | 12,80 | 1,280 | 1257,37 |
| M10 | 0,940 | 12,00 | 1,200 | 1276,60 |

| échantillon | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|-------------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| ME | 2031,83 | 7,778 | 0,38 |
| M1 | 1288,09 | 2,233 | 0,17 |
| M2 | 1796,02 | 203,980 | 11,36 |
| M3 | 2053,57 | -109,127 | -5,31 |
| M4 | 1447,81 | -3,480 | -0,24 |
| M5 | 1310,60 | -24,046 | -1,83 |
| M6 | 1436,98 | 27,376 | 1,91 |
| M7 | 1902,66 | -25,769 | -1,35 |
| M8 | 1614,66 | -9,106 | -0,56 |
| M9 | 1241,75 | 15,618 | 1,26 |
| M10 | 1286,95 | -10,351 | -0,80 |

M3. Cadmium totaux particulaires mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| échantillon | poids 1 | conc. 1 | masse1 Cd | Conc. 1 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cd) | mg/kg m.s. |
| ME | 0,998 | 0,15 | 0,015 | 14,73 |
| M1 | 1,011 | 0,10 | 0,010 | 9,40 |
| M2 | 1,005 | 0,11 | 0,011 | 10,95 |
| M3 | 1,008 | 0,14 | 0,014 | 13,89 |
| M4 | 1,006 | 0,12 | 0,012 | 12,23 |
| M5 | 1,019 | 0,11 | 0,011 | 10,99 |
| M6 | 0,979 | 0,12 | 0,012 | 12,16 |
| M7 | 1,006 | 0,13 | 0,013 | 12,43 |
| M8 | 1,010 | 0,12 | 0,012 | 12,28 |
| M9 | 0,995 | 0,13 | 0,013 | 12,56 |
| M10 | 0,925 | 0,10 | 0,010 | 10,81 |

| échantillon | poids 2 | conc. 2 | masse2 Cd | Conc. 2 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cd) | mg/kg m.s. |
| ME | 1,010 | 0,13 | 0,013 | 12,67 |
| M1 | 1,023 | 0,08 | 0,008 | 8,16 |
| M2 | 1,000 | 0,11 | 0,011 | 10,59 |
| M3 | 1,008 | 0,12 | 0,012 | 12,40 |
| M4 | 0,997 | 0,11 | 0,011 | 11,36 |
| M5 | 1,026 | 0,11 | 0,011 | 10,23 |
| M6 | 1,038 | 0,11 | 0,011 | 10,60 |
| M7 | 0,991 | 0,12 | 0,012 | 11,60 |
| M8 | 1,009 | 0,11 | 0,011 | 11,30 |
| M9 | 1,018 | 0,12 | 0,012 | 11,30 |
| M10 | 0,940 | 0,10 | 0,010 | 10,21 |

| echantillon | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|-------------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| ME | 13,70 | -1,028 | -7,50 |
| M1 | 8,78 | -0,617 | -7,03 |
| M2 | 10,77 | -0,178 | -1,65 |
| M3 | 13,14 | -0,747 | -5,68 |
| M4 | 11,79 | -0,434 | -3,68 |
| M5 | 10,61 | -0,379 | -3,57 |
| M6 | 11,38 | -0,779 | -6,85 |
| M7 | 12,01 | -0,411 | -3,42 |
| M8 | 11,79 | -0,489 | -4,15 |
| M9 | 11,93 | -0,633 | -5,31 |
| M10 | 10,51 | -0,299 | -2,84 |

M4. Cuivre totaux particulaires mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| échantillon | poids 1 | conc. 1 | masse1 Cu | Conc. 1 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cu) | mg/kg m.s. |
| ME | 0,998 | 4,33 | 0,433 | 433,87 |
| M1 | 1,011 | 2,71 | 0,271 | 268,05 |
| M2 | 1,005 | 3,90 | 0,390 | 388,06 |
| M3 | 1,008 | 4,74 | 0,474 | 470,24 |
| M4 | 1,006 | 3,09 | 0,309 | 307,16 |
| M5 | 1,019 | 2,77 | 0,277 | 271,84 |
| M6 | 0,979 | 3,27 | 0,327 | 334,01 |
| M7 | 1,006 | 3,95 | 0,395 | 392,64 |
| M8 | 1,010 | 4,00 | 0,400 | 396,04 |
| M9 | 0,995 | 3,29 | 0,329 | 330,65 |
| M10 | 0,925 | 2,91 | 0,291 | 314,59 |

| échantillon | poids 2 | conc. 2 | masse2 Cu | Conc. 2 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Cu) | mg/kg m.s. |
| ME | 1,010 | 4,01 | 0,401 | 397,03 |
| M1 | 1,023 | 2,65 | 0,265 | 259,04 |
| M2 | 1,000 | 4,00 | 0,400 | 400,00 |
| M3 | 1,008 | 3,83 | 0,383 | 379,96 |
| M4 | 0,997 | 3,01 | 0,301 | 301,91 |
| M5 | 1,026 | 2,81 | 0,281 | 273,88 |
| M6 | 1,038 | 3,39 | 0,339 | 326,59 |
| M7 | 0,991 | 3,72 | 0,372 | 375,38 |
| M8 | 1,009 | 3,53 | 0,353 | 349,85 |
| M9 | 1,018 | 3,17 | 0,317 | 311,39 |
| M10 | 0,940 | 2,80 | 0,280 | 297,87 |

| échantillon | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|-------------|------------|------------|--------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| ME | 415,45 | -18,419 | -4,43 |
| M1 | 263,55 | -4,505 | -1,71 |
| M2 | 394,03 | 5,970 | 1,52 |
| M3 | 425,10 | -45,139 | -10,62 |
| M4 | 304,53 | -2,626 | -0,86 |
| M5 | 272,86 | 1,022 | 0,37 |
| M6 | 330,30 | -3,712 | -1,12 |
| M7 | 384,01 | -8,633 | -2,25 |
| M8 | 372,95 | -23,094 | -6,19 |
| M9 | 321,02 | -9,629 | -3,00 |
| M10 | 306,23 | -8,361 | -2,73 |

M5. Fer totaux particuliers mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| échantillon | poids 1 | conc. 1 | masse1 Fe | Conc. 1 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Fe) | mg/kg m.s. |
| ME | 0,998 | 267,60 | 26,76 | 26813,63 |
| M1 | 1,011 | 146,60 | 14,66 | 14500,49 |
| M2 | 1,005 | 168,00 | 16,80 | 16716,42 |
| M3 | 1,008 | 255,60 | 25,56 | 25357,14 |
| M4 | 1,006 | 192,60 | 19,26 | 19145,13 |
| M5 | 1,019 | 189,60 | 18,96 | 18606,48 |
| M6 | 0,979 | 187,80 | 18,78 | 19182,84 |
| M7 | 1,006 | 194,80 | 19,48 | 19363,82 |
| M8 | 1,010 | 162,40 | 16,24 | 16079,21 |
| M9 | 0,995 | 179,00 | 17,90 | 17989,95 |
| M10 | 0,925 | 173,00 | 17,30 | 18702,70 |

| échantillon | poids 2 | conc. 2 | masse2 Fe | Conc. 2 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Fe) | mg/kg m.s. |
| ME | 1,010 | 270,20 | 27,02 | 26752,48 |
| M1 | 1,023 | 142,40 | 14,24 | 13919,84 |
| M2 | 1,000 | 198,80 | 19,88 | 19880,00 |
| M3 | 1,008 | 202,60 | 20,26 | 20099,21 |
| M4 | 0,997 | 196,20 | 19,62 | 19679,04 |
| M5 | 1,026 | 187,00 | 18,70 | 18226,12 |
| M6 | 1,038 | 196,20 | 19,62 | 18901,73 |
| M7 | 0,991 | 193,40 | 19,34 | 19515,64 |
| M8 | 1,009 | 161,20 | 16,12 | 15976,21 |
| M9 | 1,018 | 178,40 | 17,84 | 17524,56 |
| M10 | 0,940 | 169,60 | 16,96 | 18042,55 |

| échantillon | Con. Moy. | Ecarts | Ecarts |
|-------------|------------|------------|--------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| ME | 26783,05 | -30,58 | -0,11 |
| M1 | 14210,17 | -290,33 | -2,04 |
| M2 | 18298,21 | 1581,79 | 8,64 |
| M3 | 22728,17 | -2628,97 | -11,57 |
| M4 | 19412,08 | 266,95 | 1,38 |
| M5 | 18416,30 | -190,18 | -1,03 |
| M6 | 19042,29 | -140,55 | -0,74 |
| M7 | 19439,73 | 75,91 | 0,39 |
| M8 | 16027,71 | -51,50 | -0,32 |
| M9 | 17757,25 | -232,70 | -1,31 |
| M10 | 18372,63 | -330,07 | -1,80 |

M6. Manganèse totaux particuliers mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| échantillon | poids 1 | conc. 1 | masse1 Mn | Conc. 1 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Mn) | mg/kg m.s. |
| ME | 0,998 | 3,04 | 0,304 | 304,61 |
| M1 | 1,011 | 2,67 | 0,267 | 264,09 |
| M2 | 1,005 | 2,77 | 0,277 | 275,62 |
| M3 | 1,008 | 4,93 | 0,493 | 489,09 |
| M4 | 1,006 | 3,79 | 0,379 | 376,74 |
| M5 | 1,019 | 3,42 | 0,342 | 335,62 |
| M6 | 0,979 | 3,72 | 0,372 | 379,98 |
| M7 | 1,006 | 3,26 | 0,326 | 324,06 |
| M8 | 1,010 | 3,23 | 0,323 | 319,80 |
| M9 | 0,995 | 3,26 | 0,326 | 327,64 |
| M10 | 0,925 | 3,43 | 0,343 | 370,81 |

| échantillon | poids 2 | conc. 2 | masse2 Mn | Conc. 2 |
|-------------|----------|---------|------------|------------|
| unités | (g m.s.) | (mg/l) | (mg de Mn) | mg/kg m.s. |
| ME | 1,010 | 3,07 | 0,307 | 303,96 |
| M1 | 1,023 | 2,71 | 0,271 | 264,91 |
| M2 | 1,000 | 3,25 | 0,325 | 325,00 |
| M3 | 1,008 | 4,11 | 0,411 | 407,74 |
| M4 | 0,997 | 3,77 | 0,377 | 378,13 |
| M5 | 1,026 | 3,36 | 0,336 | 327,49 |
| M6 | 1,038 | 3,70 | 0,370 | 356,45 |
| M7 | 0,991 | 3,15 | 0,315 | 317,86 |
| M8 | 1,009 | 3,18 | 0,318 | 315,16 |
| M9 | 1,018 | 3,37 | 0,337 | 331,04 |
| M10 | 0,940 | 3,36 | 0,336 | 357,45 |

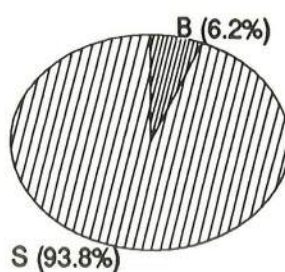
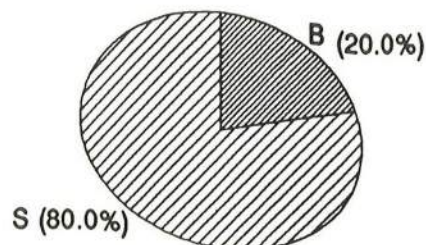
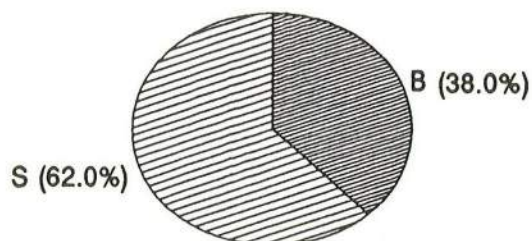
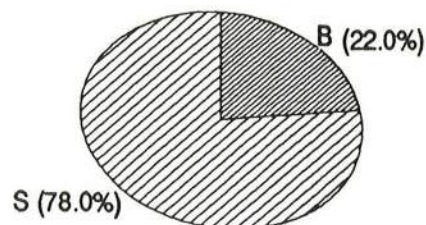
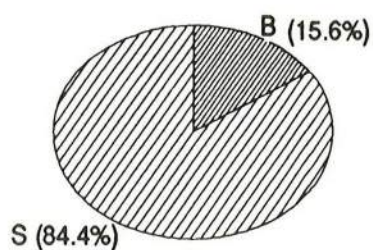
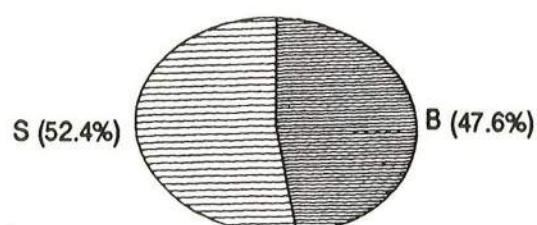
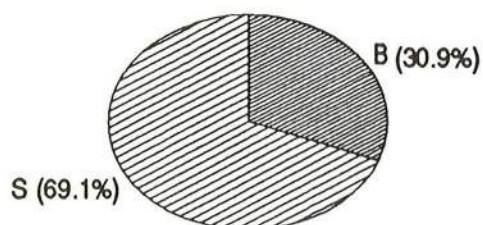
| échantillon | Con. Moy. | Ecart | Ecart |
|-------------|------------|------------|-------|
| unités | mg/kg m.s. | mg/kg m.s. | % |
| ME | 304,28 | -0,32 | -0,11 |
| M1 | 264,50 | 0,41 | 0,15 |
| M2 | 300,31 | 24,69 | 8,22 |
| M3 | 448,41 | -40,67 | -9,07 |
| M4 | 377,44 | 0,70 | 0,18 |
| M5 | 331,55 | -4,07 | -1,23 |
| M6 | 368,22 | -11,76 | -3,19 |
| M7 | 320,96 | -3,10 | -0,97 |
| M8 | 317,48 | -2,32 | -0,73 |
| M9 | 329,34 | 1,70 | 0,52 |
| M10 | 364,13 | -6,68 | -1,84 |

ANNEXE N

REPARTITION DES METAUX DISSOUS DES ECHANTILLONS PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE

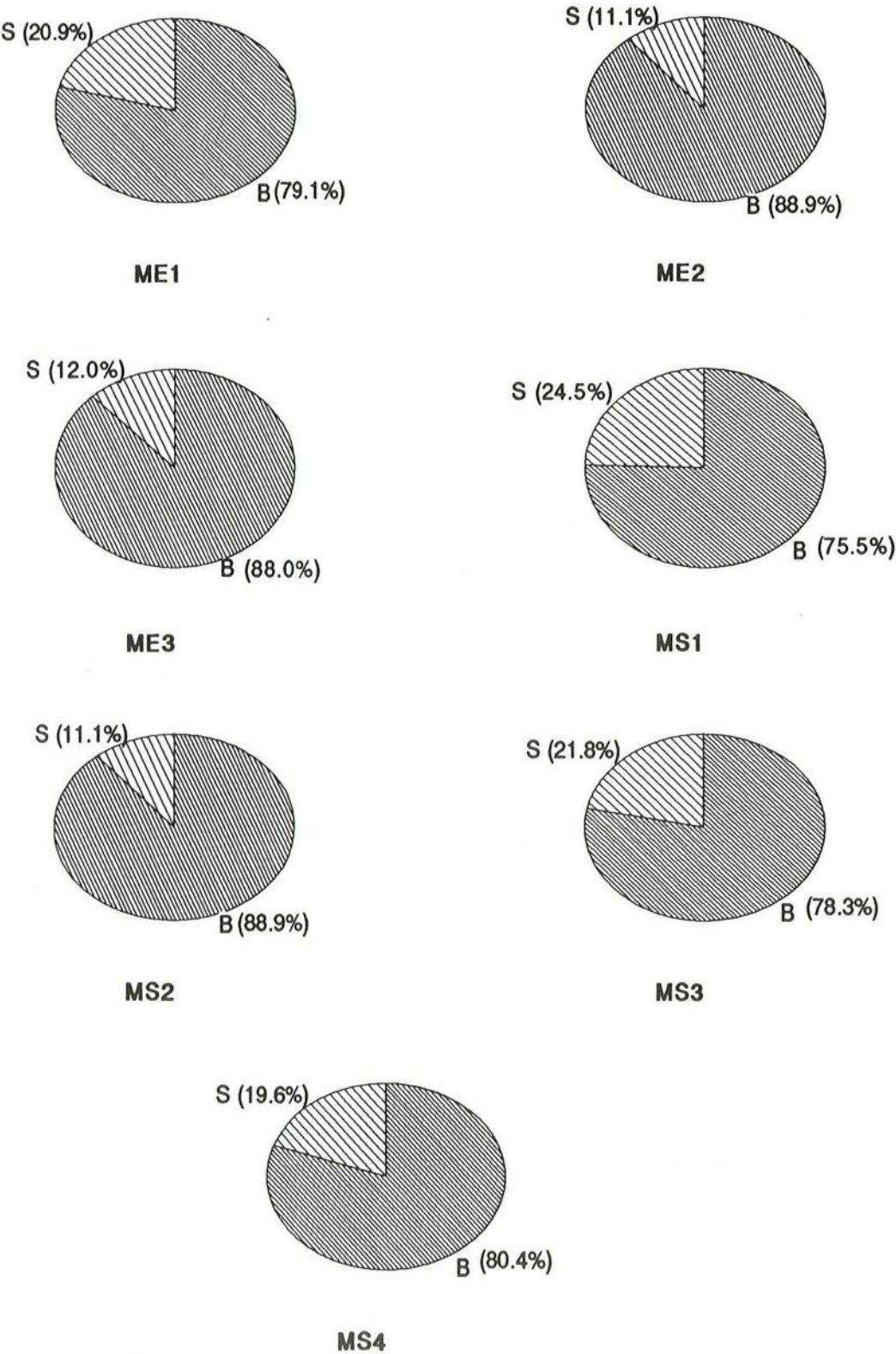
N1. Répartition du plomb dissous mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (µg/l) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------|------|------|------|------|------|------|--|
| | | ME1 | ME2 | ME3 | MS1 | MS2 | MS3 | MS4 | |
| Biodisponible | B | 1,70 | 3,90 | 0,70 | 1,10 | 1,90 | 1,10 | 0,40 | |
| Stable | S | 3,80 | 4,30 | 3,80 | 3,90 | 3,10 | 4,40 | 6,10 | |



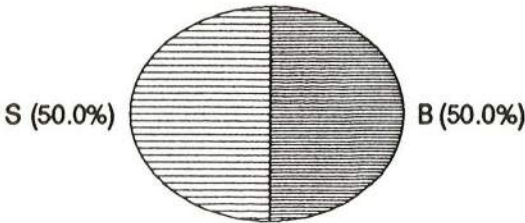
N2. Répartition du zinc dissous mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| Fractions | Symboles | Echantillons (µg/l) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | | ME1 | ME2 | ME3 | MS1 | MS2 | MS3 | MS4 | |
| Biodisponible | B | 21,36 | 25,20 | 23,75 | 29,43 | 48,00 | 25,04 | 36,20 | |
| Stable | S | 5,64 | 3,80 | 3,25 | 9,57 | 6,00 | 6,96 | 8,80 | |

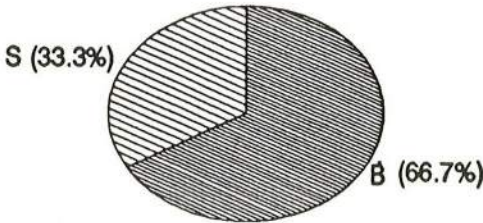


N3. Répartition du cadmium dissous mesures pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

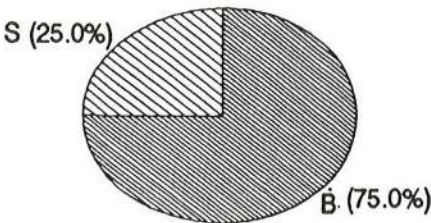
| Fractions | Symboles | Echantillons (µg/l) | | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------|------|------|------|------|------|------|--|
| | | ME1 | ME2 | ME3 | MS1 | MS2 | MS3 | MS4 | |
| Biodisponible | B | 0,20 | 0,20 | 0,30 | 0,10 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | |
| Stable | S | 0,20 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | |



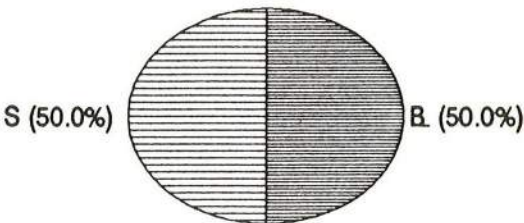
ME1



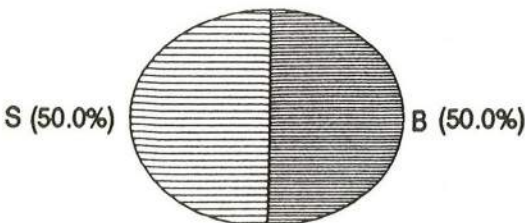
ME2



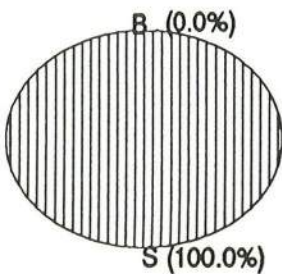
ME3



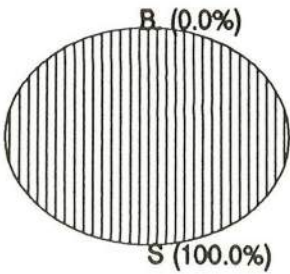
MS1



MS2



MS3



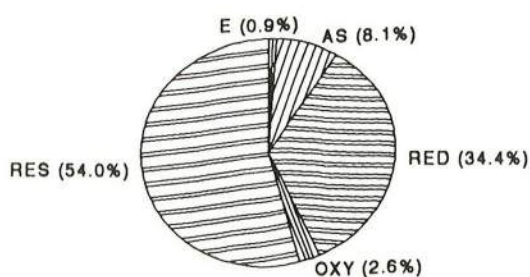
MS4

ANNEXE O

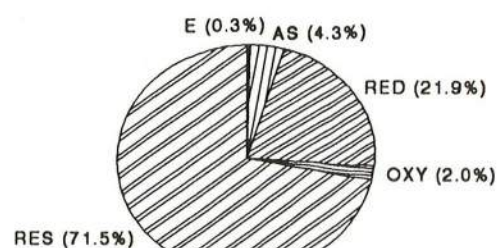
REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES SOLIDES PRELEVES PENDANT L'EVENEMENT PLUVIAL DU 7 AOUT 1989 AU BASSIN DE LA MOLETTE

Q1. Répartition du plomb particulaire dans les solides prélevés pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

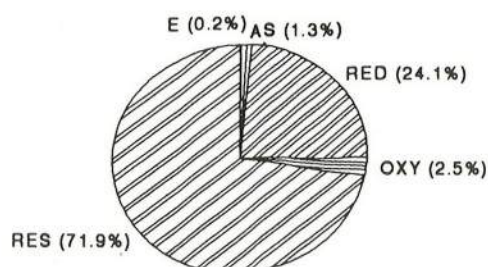
| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | M1 | M5 | M7 | M9 | ME | MS |
| Echangeable | E | 5,73 | 3,16 | 1,17 | 2,58 | 1,47 | 3,11 |
| Acido-Soluble | AS | 48,82 | 29,30 | 13,06 | 36,14 | 65,57 | 13,33 |
| Réductible | RED | 208,10 | 149,80 | 234,94 | 50,71 | 198,66 | 330,56 |
| Oxydable | OXY | 15,77 | 13,43 | 24,67 | 9,68 | 17,66 | 23,02 |
| Résiduelle | RES | 326,57 | 489,79 | 701,79 | 706,70 | 753,31 | 578,35 |

**M1**

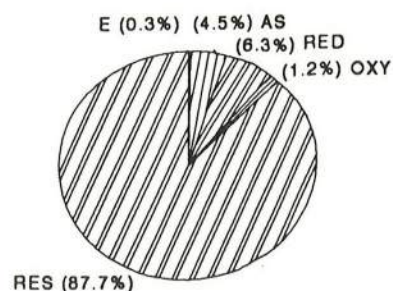
Métal Total: 702,57 mg/kg m.s.

**M5**

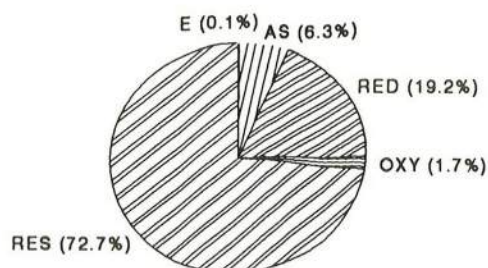
Métal Total 734,45 mg/kg m.s.

**M7**

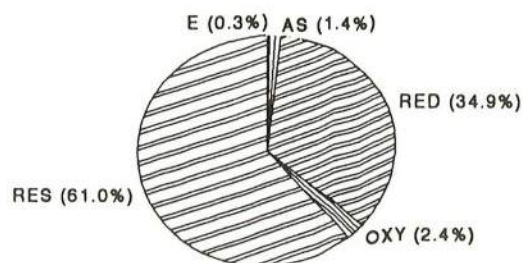
Métal Total: 932,32 mg/kg m.s.

**M9**

Métal Total: 742,65 mg/kg m.s.

**ME**

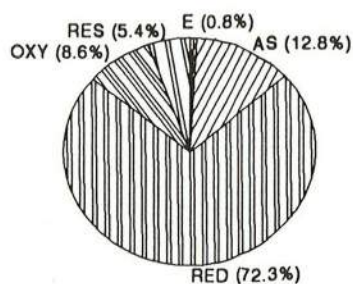
Métal Total: 945,80 mg/kg m.s.

**MS**

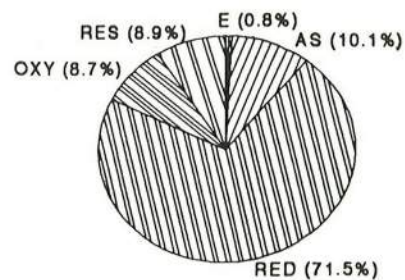
Métal Total: 948,37 mg/kg m.s.

O2. Répartition du zinc particulaire dans les solides prélevés pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

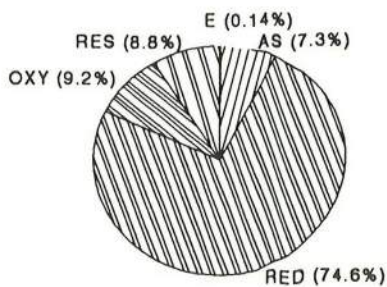
| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|---------|--------|---------|---------|--|
| | | M1 | M5 | M7 | M9 | ME | MS | |
| Echangeable | E | 9,61 | 10,37 | 2,63 | 15,55 | 5,02 | 9,90 | |
| Acido-Soluble | AS | 148,01 | 124,13 | 133,46 | 260,18 | 185,71 | 56,76 | |
| Réductible | RED | 833,05 | 879,30 | 1370,01 | 713,47 | 1464,54 | 1274,47 | |
| Oxydable | OXY | 98,65 | 106,80 | 169,50 | 132,25 | 211,06 | 229,93 | |
| Résiduelle | RES | 62,72 | 109,66 | 161,20 | 236,23 | 174,23 | 165,95 | |

**M1**

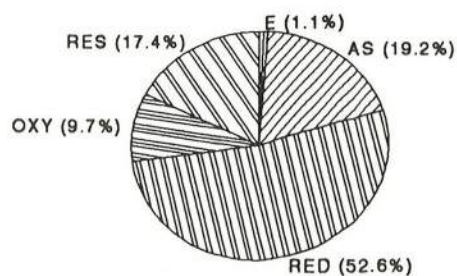
Métal Total: 1288,09 mg/kg m.s.

**M5**

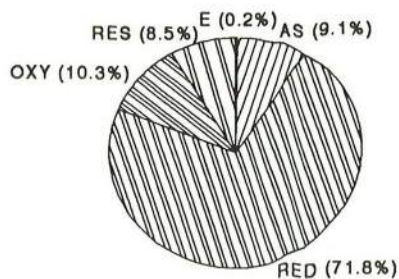
Métal Total 1310,60 mg/kg m.s.

**M7**

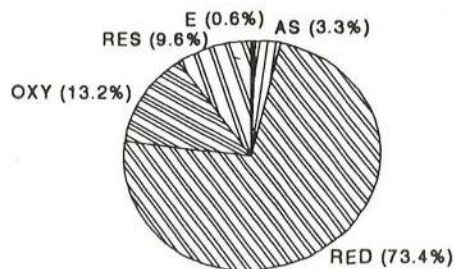
Métal Total: 1902,66 mg/kg m.s.

**M9**

Métal Total: 1241,75 mg/kg m.s.

**ME**

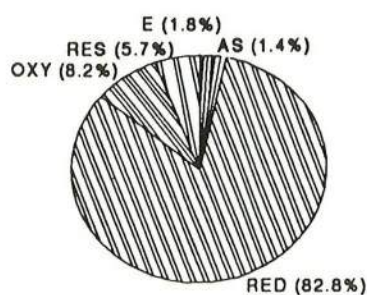
Métal Total: 2031,83 mg/kg m.s.

**MS**

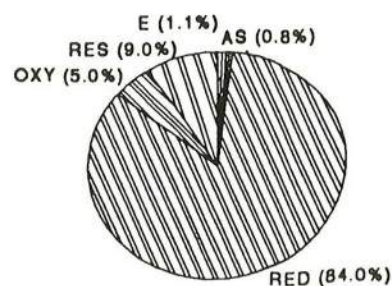
Métal Total: 1737,00 mg/kg m.s.

Q3. Répartition du cadmium particulaire dans les solides prélevés pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

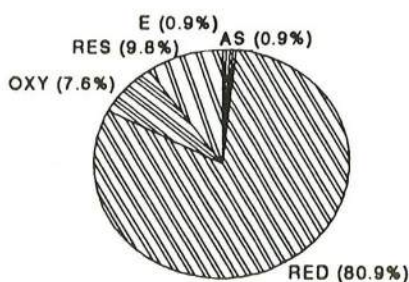
| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|------|------|------|------|------|--|
| | | M1 | M5 | M7 | M9 | ME | MS | |
| Echangeable | E | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,16 | 0,07 | 0,15 | |
| Acido-Soluble | AS | 0,07 | 0,05 | 0,08 | 0,11 | 0,09 | 0,04 | |
| Réductible | RED | 4,07 | 5,54 | 7,07 | 5,58 | 8,73 | 7,97 | |
| Oxydable | OXY | 0,40 | 0,33 | 0,67 | 0,34 | 0,98 | 0,66 | |
| Résiduelle | RES | 0,28 | 0,59 | 0,85 | 1,37 | 1,00 | 0,67 | |

**M1**

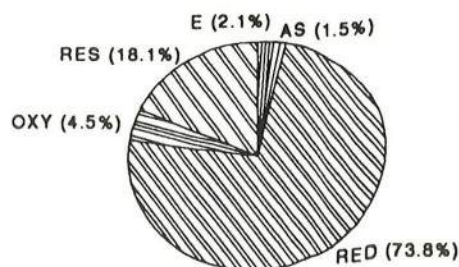
Métal Total: 8,78 mg/kg m.s.

**M5**

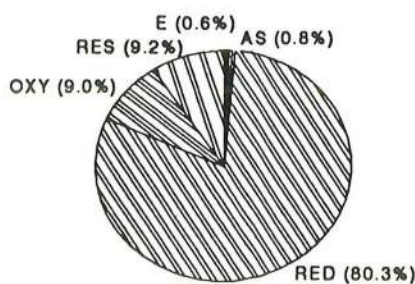
Métal Total 10,61 mg/kg m.s.

**M7**

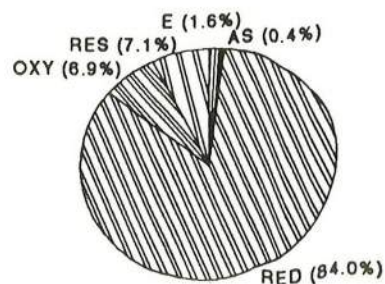
Métal Total: 12,01 mg/kg m.s.

**M9**

Métal Total: 11,93 mg/kg m.s.

**ME**

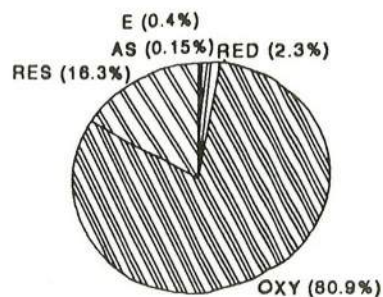
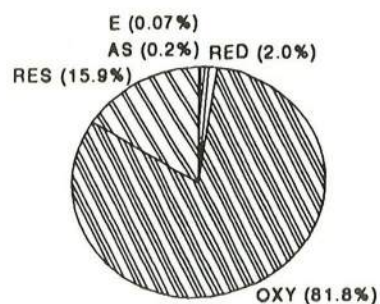
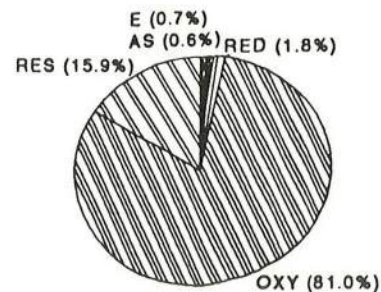
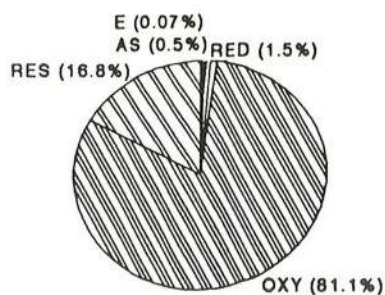
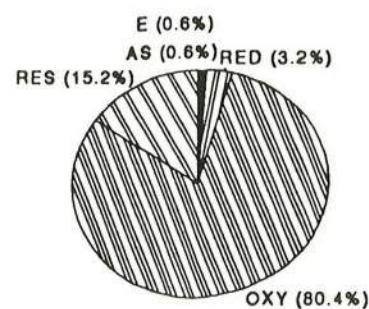
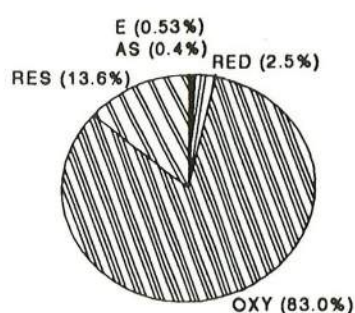
Métal Total: 13,70 mg/kg m.s.

**MS**

Métal Total: 9,48 mg/kg m.s.

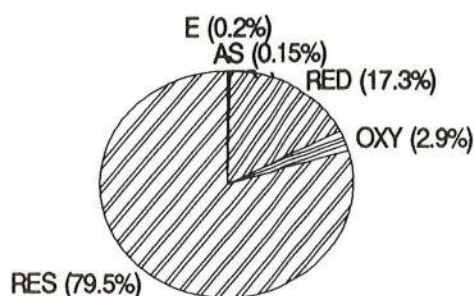
Q4. Répartition du cuivre particulaire dans les solides prélevés pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

| | | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fractions | Symboles | M1 | M5 | M7 | M9 | ME | MS |
| Echangeable | E | 1,26 | 1,73 | 0,29 | 2,79 | 0,30 | 1,41 |
| Acido-Soluble | AS | 0,95 | 1,57 | 1,95 | 2,16 | 1,02 | 0,57 |
| Réductible | RED | 5,84 | 9,17 | 6,30 | 6,83 | 8,88 | 8,89 |
| Oxydable | OXY | 197,19 | 228,63 | 336,76 | 305,52 | 363,38 | 312,17 |
| Résiduelle | RES | 32,36 | 43,35 | 69,79 | 60,05 | 70,69 | 62,84 |

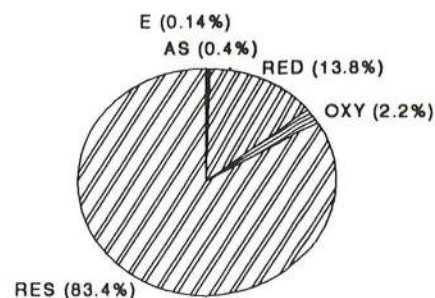


Q5. Répartition du fer particulaire dans les solides prélevés pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

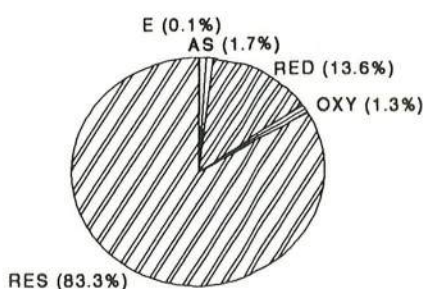
| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | M1 | M5 | M7 | M9 | ME | MS |
| Echangeable | E | 26,02 | 22,47 | 20,46 | 13,50 | 27,54 | 76,64 |
| Acido-Soluble | AS | 21,08 | 69,81 | 337,14 | 42,63 | 1940,20 | 2307,69 |
| Réductible | RED | 2423,36 | 2307,14 | 2742,04 | 1586,80 | 4312,77 | 3786,03 |
| Oxydable | OXY | 409,76 | 364,54 | 265,91 | 363,16 | 334,07 | 289,80 |
| Résiduelle | RES | 11158,22 | 13904,90 | 16826,23 | 14902,19 | 16260,74 | 13544,78 |

**M1**

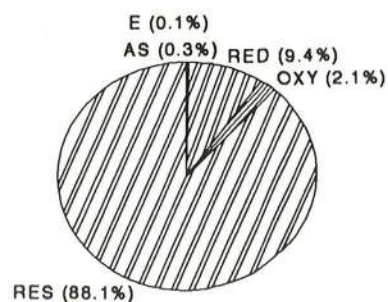
Métal Total: 14210,17 mg/kg m.s.

**M5**

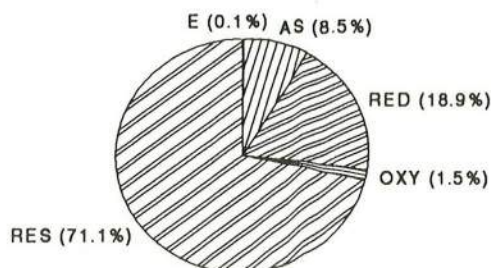
Métal Total 18416,30 mg/kg m.s.

**M7**

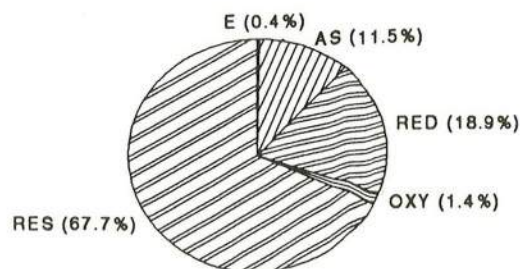
Métal Total: 19439,73 mg/kg m.s.

**M9**

Métal Total: 17757,25 mg/kg m.s.

**ME**

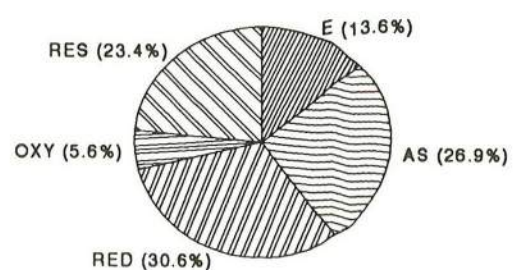
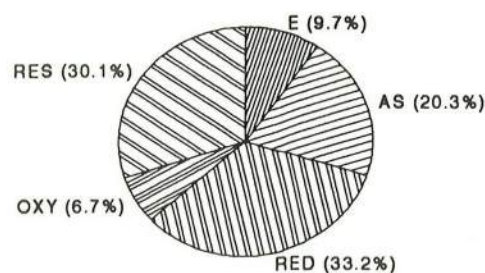
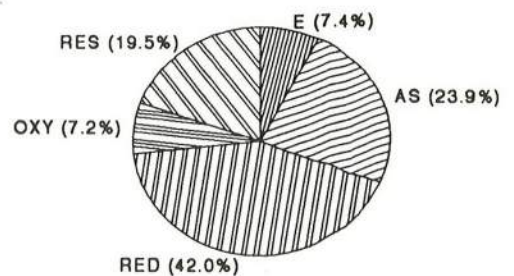
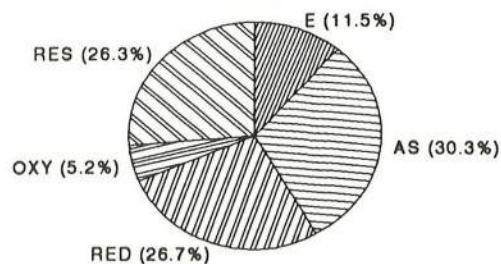
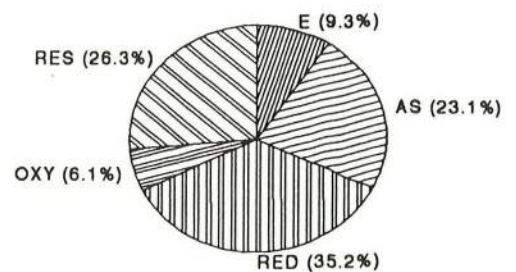
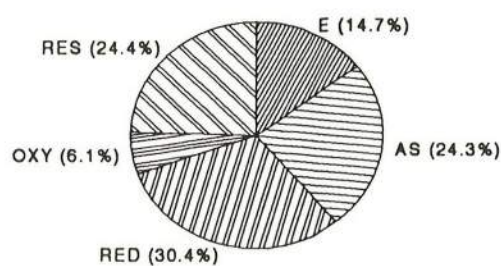
Métal Total: 26783,17 mg/kg m.s.

**MS**

Métal Total: 20004,94 mg/kg m.s.

Q6. Répartition du manganèse particulaire dans les solides prélevés pendant l'événement pluvial du 7 août 1989 au bassin de la Molette. Voir figure 3.34 pour identification des sites d'échantillonnage.

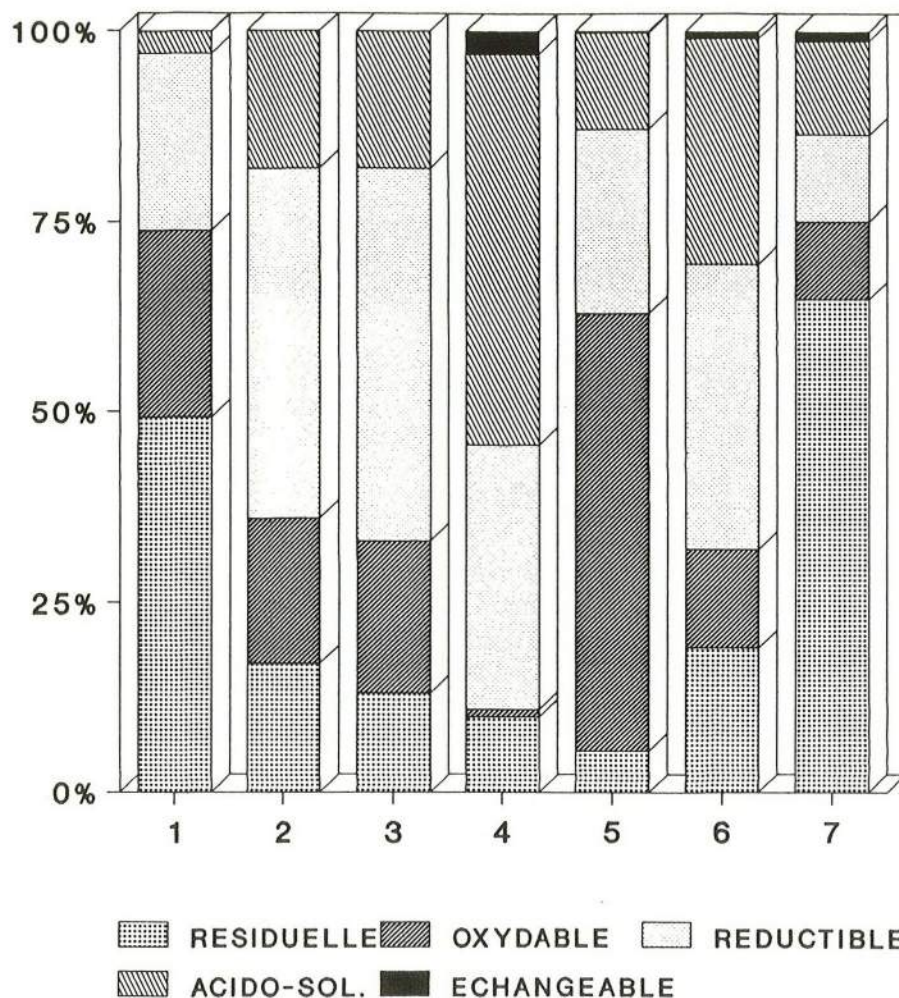
| Fractions | Symboles | Echantillons (mg/kg m.s.) | | | | | |
|---------------|----------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | M1 | M5 | M7 | M9 | ME | MS |
| Echangeable | E | 36,05 | 29,67 | 39,60 | 26,01 | 29,71 | 45,53 |
| Acido-Soluble | AS | 59,44 | 73,36 | 104,62 | 83,74 | 62,25 | 90,24 |
| Réductible | RED | 74,47 | 111,95 | 92,28 | 147,33 | 101,76 | 102,63 |
| Oxydable | OXY | 14,96 | 19,41 | 17,82 | 25,26 | 20,64 | 18,75 |
| Résiduelle | RES | 59,73 | 83,71 | 90,92 | 68,49 | 92,09 | 78,56 |



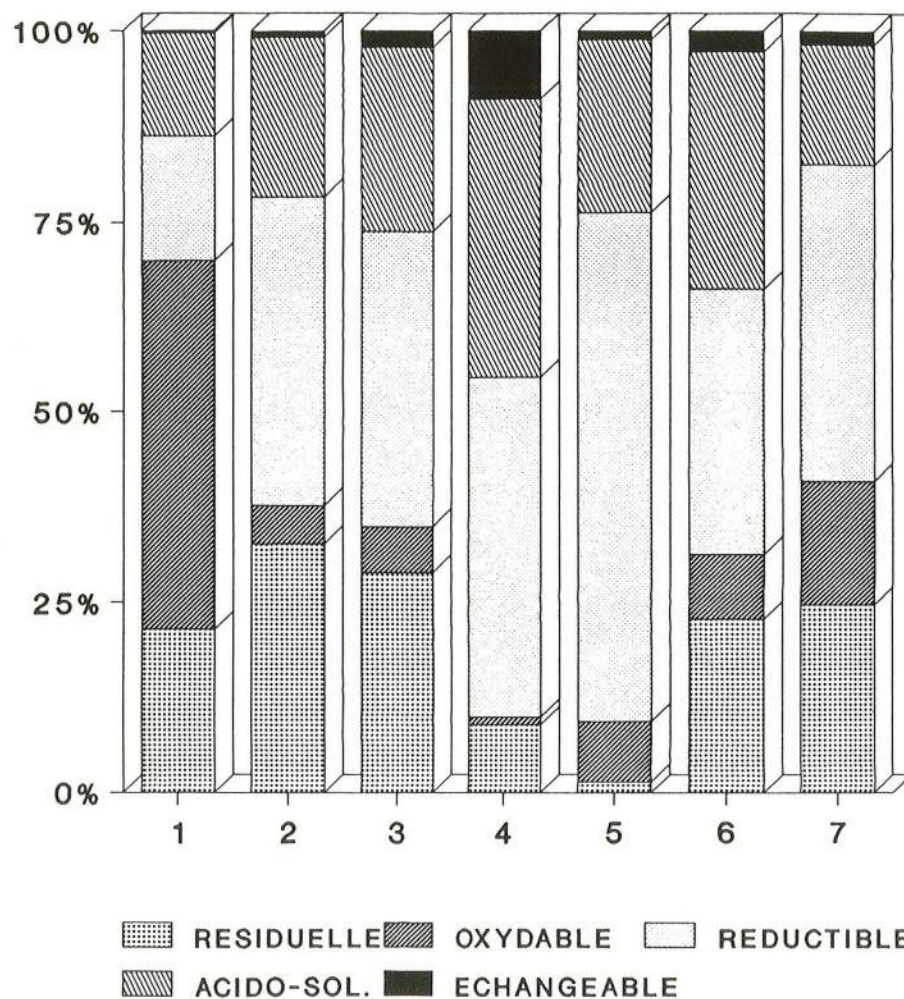
ANNEXE P

REPARTITION DES METAUX PARTICULAIRES DANS LES SOLIDES FLUVIAUX

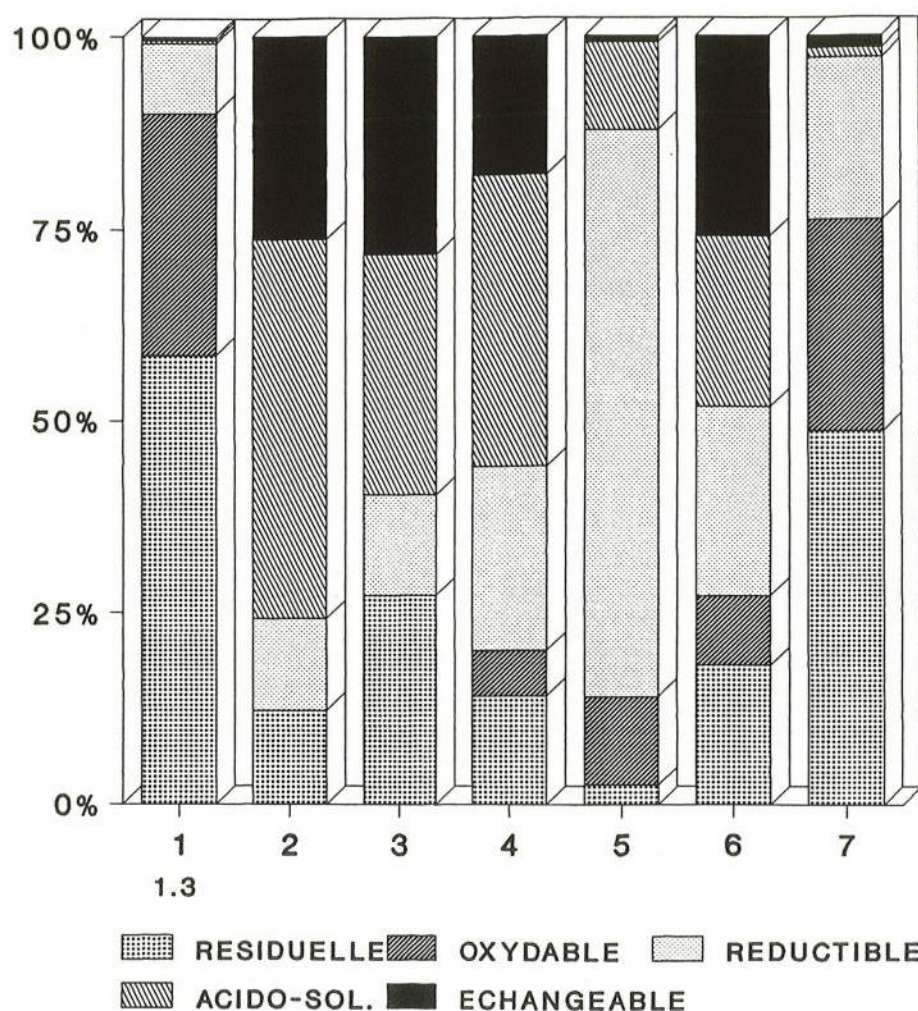
P1. Répartition du plomb particulaire dans les solides fluviaux. Valeurs publiées.



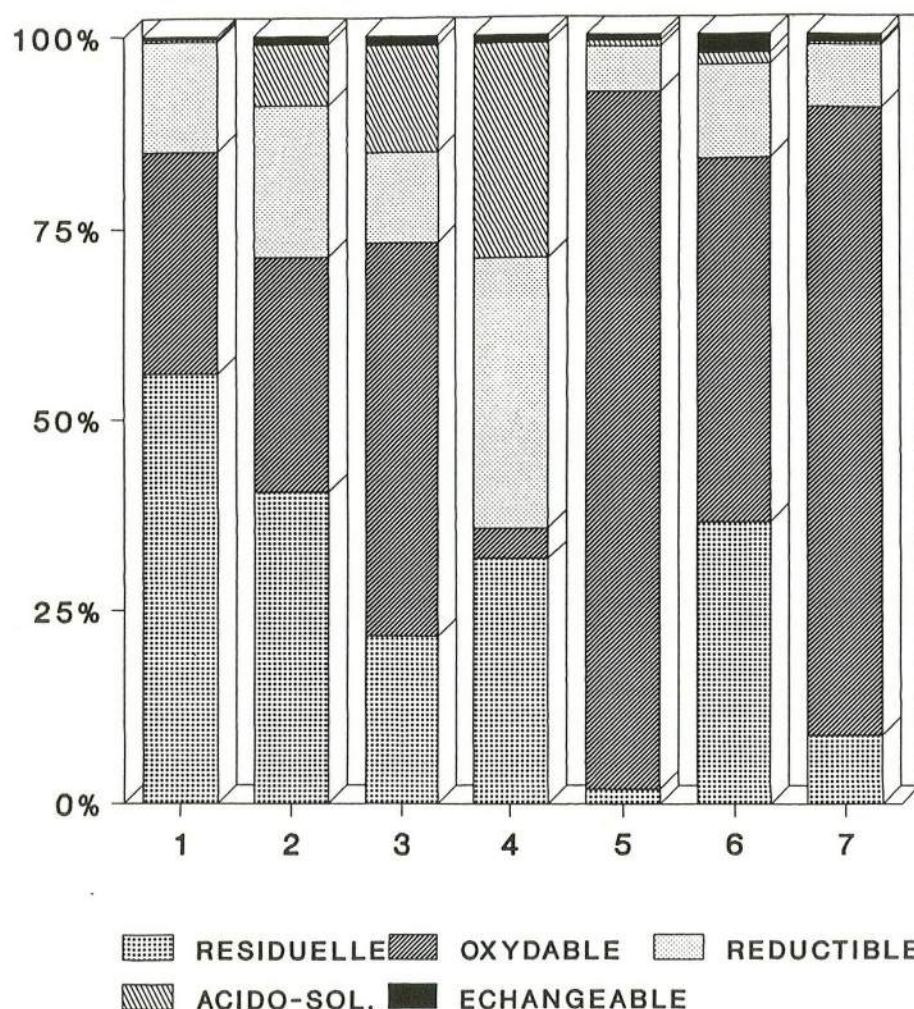
- 1: La Seine (Welté et Montiel, 1983; France)
2: Le Yamasaka (Tessier, 1980; Canada)
3: Le St. François (Tessier, 1980; Canada)
4: Le Rhin (Salomons, 1980; Pays Bas)
5: La Morge (Roulier, 1991; France)
6: Sols (Harrison, 1981; Grande Bretagne)
7: Dépôt dans can.unit. (Gutekunst, 1989; RFA)

P2. Répartition du zinc particulaire dans les solides fluviaux. Valeurs publiées.

- 1: La Seine (Welté et Montiel, 1983; France)
 2: Le Yamasaka (Tessier, 1980; Canada)
 3: Le St. François (Tessier, 1980; Canada)
 4: Le Rhin (Salomons, 1980; Pays Bas)
 5: La Morge (Roulier, 1991; France)
 6: Sols (Harrison, 1981; Grande Bretagne)
 7: Dépôt dans can.unit. (Gutekunst, 1989; RFA)

P3. Répartition du cadmium particulaire dans les solides fluviaux. Valeurs publiées.

- 1: La Seine (Welté et Montiel, 1983; France)
 2: Le Yamasaka (Tessier, 1980; Canada)
 3: Le St. François (Tessier, 1980; Canada)
 4: Le Rhin (Salomons, 1980; Pays Bas)
 5: La Morge (Roulier, 1991; France)
 6: Sols (Harrison, 1981; Grande Bretagne)
 7: Dépôt dans can.unit. (Gutekunst, 1989; RFA)

P4. Répartition du cuivre particulaire dans les solides fluviaux. Valeurs publiées.

- 1: La Seine (Welté et Montiel, 1983; France)
- 2: Le Yamasaka (Tessier, 1980; Canada)
- 3: Le St. François (Tessier, 1980; Canada)
- 4: Le Rhin (Salomons, 1980; Pays Bas)
- 5: La Morge (Roulier, 1991; France)
- 6: Sols (Harrison, 1981; Grande Bretagne)
- 7: Dépôt dans can.unit. (Gutekunst, 1989; RFA)

ANNEXE Q

CONCENTRATION EN SITES DE SURFACE DE QUELQUES SOLIDES

Q1. Concentration en sites de surfaces de différentes solides (d'après Bourg, 1983)

| Solides | concentration en sites de surface (mole/kg) |
|----------------------------|------------------------------------------------|
| Silice | 0,5-3 |
| Alumine | 0,2-2 |
| Goethite | 0,2-0,5 |
| Kaolinite | 0,05-0,15 |
| Illite | 0,1-0,5 |
| Montmorillonite | 0,8-1,5 |
| vermiculite | 1-1,5 |
| Matières organique (sols) | 2-4 |
| Matière organique (marine) | 0,1-10 |
| MES marines | 1 |
| MES fluviales | 0,5 |
| Sédiments fluviaux | 0,05-0,40 |
| Sédiments estuariens | 0,03-1,0 |